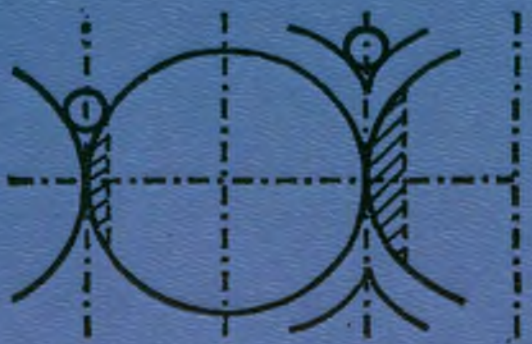
А.П. КАРНАУХОВ

АДСОРБЦИЯ

ТЕКСТУРА ДИСПЕРСНЫХ И ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ



"НАУКА"
НОВОСИБИРСК

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА им. Г.К. БОРЕСКОВА

А. П. КАРНАУХОВ

АДСОРБЦИЯ. ТЕКСТУРА ДИСПЕРСНЫХ И ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Книга — лауреат конкурса научных изданий Сибирского отделения Российской академии наук 1998 г.

НОВОСИБИРСК
"НАУКА"
СИБИРСКОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ РАН
1999

УДК 541.183; 62-406.8
ББК Г 583.2
К 245

Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. — Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. — 470 с.

ISBN 5—02—031529—X.

После краткого изложения теоретических основ физической адсорбции и более подробного — теории капиллярной конденсации описаны экспериментальные методы измерения величин и теплот адсорбции, морфология и методы моделирования пористых материалов. Описаны современные методы изучения их текстуры.

Книга рассчитана на научных сотрудников, аспирантов, специалистов в области физической химии, а также на инженеров и работников заводских лабораторий тех производств, в которых используются пористые материалы.

Табл. 25. Ил. 230. Библиогр.: 456 назв.

Рецензенты

академик **В.В. Болдырев**

кандидат химических наук **В.Ю. Гаврилов**

Утверждено к печати
ученым советом Института катализа СО РАН

ТП—99—II—N

ISBN 5—02—031529—X

© Карнаухов А.П., 1999
© Российская академия наук, 1999
© Оформление. СП "Наука" РАН, 1999

Предисловие

Первоначально был написан курс лекций, который читался в течение 30 лет на кафедре катализа и адсорбции Новосибирского Госуниверситета. Позднее академик К.И. Замараев предложил на его основе издать научную монографию. В соответствии с этим первые шесть глав курса, в которых кратко изложена теория физической адсорбции, были значительно расширены. Они могут рассматриваться как введение к последующим заново написанным семи главам монографии, посвященным морфологии, моделированию и текстуре дисперсных и пористых тел, и составляющим основное содержание книги. При этом, в соответствии с установившейся в последние десятилетия терминологией, под морфологией понимается геометрическое строение пористых материалов, а текстурой — совокупность их основных параметров (удельной поверхности, объема и размера пор).

Пожалуй, единственной широко известной монографией в этой области является книга Грега и Синга, два издания которой опубликованы в русском переводе в 1970 и 1984 годах*. Однако в этой книге почти совсем не отражены важные работы российских ученых по морфологии и моделированию пористых тел, по обратимой и необратимой капиллярной конденсации в корпускулярных системах, по хроматографическим методам определения удельной поверхности. Ничего не сказано о хемосорбционном определении дисперсности металлических катализаторов на носителях, предложенном Боресковым и Карнауховым и развитом Бударом с сотр. и получившем в последние годы широкое распространение. Все эти проблемы достаточно подробно рассмотрены в предлагаемой монографии.

Со времени последнего издания книги Грега и Синга Аранович развил теорию полимолекулярной адсорбции, обеспечившую, в отличие от теории БЭТ, хорошее соответствие экспериментальным данным в необычно широком интервале относительных дав-

* **Грег С., Синг К.** Адсорбция, удельная поверхность, пористость. — М.: Мир, 1970. — 330 с.; 2-е изд. — 1984. — 310 с.

лений. Получила развитие в работах английских и российских ученых перколяционная теория капиллярной конденсации во взаимосвязанной системе пор. Дубининым, Стекли, Сингом и их сотрудниками предложены методы определения удельной поверхности и размеров микропор и развита теория их объёмного заполнения в неоднородных структурах. Кроме того, появилось много новых работ по теории адсорбционных явлений в пористых системах и усовершенствованию методов изучения их текстуры. Значительная их часть обсуждалась на регулярно проводимых под эгидой Международного союза по чистой и прикладной химии (ИЮПАК) симпозиумах по определению удельной поверхности и пористой структуры твердых тел (Бристоль, Англия, 1958, 1969 гг.; Прага, Чехословакия, 1973; Нешатель, Швейцария, 1978; Милан, Италия, 1983; Бад-Соден, ФРГ, 1987; Аликанте, Испания, 1990; Марсель, Франция, 1993; Бат, Англия, 1996). Кроме того, проведены два совещания в 1953 и 1958 годах в Ленинграде по методам исследования структуры высокодисперсных и пористых тел и семь теоретических конференций по адсорбции в Москве с близкой тематикой с 1970 по 1991 год. Богатый экспериментальный и теоретический материал, разбросанный в журнальных статьях и трудах этих симпозиумов и конференций, нуждался в тематической систематизации. Поэтому представлялось весьма актуальным рассмотреть наиболее важные из этих исследований, выполненных в течение последних 2—3 десятилетий, и обобщить их в виде монографии.

В книге суммированы также результаты теоретических и методических работ, выполненных с 1961 по 1995 г. в лаборатории адсорбции Института катализа Сибирского отделения РАН, по определению текстурных характеристик дисперсных и пористых материалов. Из них наиболее важное значение имеют разработки высокопроизводительного хроматографического метода измерения удельной поверхности, широко применяемого теперь в России и странах ближнего зарубежья, а также методов определения дисперсности металлических катализаторов на носителях почти для всех металлов восьмой группы Периодической системы. Предложен оригинальный сравнительный метод исследования структуры.

Конечно, при этом нельзя было обойтись без достаточно подробного изложения базисных классических работ прошлых десятилетий. Однако их критическая оценка с современной точки зрения поможет читателю составить наиболее адекватное представление о состоянии проблемы. Этот критический подход сохранен и в отношении недавних исследований, например, в интерпретации капиллярной конденсации в сферических полостях (раздел 11.11.5), в

определении удельной поверхности микропор методом БЭТ (раздел 13.20.3), в расчете распределения размеров микропор методом молекулярных щупов (раздел 13.20.5.3) и ряде других вопросов. Почти во всех главах указаны перспективы дальнейшего развития работ.

В монографии подробно рассмотрены возможности сравнительных методов исследования (*t*-метод, α_s-метод, собственно сравнительный метод). Сопоставление адсорбционных свойств исследуемых образцов со свойствами хорошо изученных стандартных образцов, адекватность этих свойств или, наоборот, явные различия дает возможность получить ценную информацию о текстурных характеристиках пористых материалов. В частности, указана возможность оценки объема ультрамикропор и удельной поверхности супермикропор соответственно по отсечке на оси ординат и наклону сравнительных графиков (раздел 13.17).

Хотелось бы обратить внимание читателя на пока еще не апробированную интерпретацию капиллярно-конденсационного гистерезиса в щелевидных порах (раздел 11.8), на количественную оценку крутизны изотермы (раздел 13.5) и крутизны сравнительных графиков (раздел 13.16) и на данные об упаковке молекул в "бэтовском монослое" (раздел 7.6).

Принципиальное значение, с нашей точки зрения, имеет вопрос о механизме адсорбции в микропорах (глава 13). На основе расчетов адсорбционного потенциала в системе постепенно заполняющихся микропор (работа Гребенникова и сотр.) показано, что процессу объемного (кооперативного по Сингу) заполнения микропор практически во всех случаях предшествует мономолекулярная адсорбция на стенках пор со значительно большей плотностью упаковки молекул в ультрамикропорах, чем на открытой поверхности и в супермикропорах. Тем самым распространенный взгляд на адсорбцию в микропорах как на простое объемное заполнение получил известную корректировку и детализацию.

Автор весьма признателен академикам Г.К. Борескову, М.М. Дубинину, К.И. Замараеву, В.Н. Пармону за поддержку при написании и издании монографии. Он считает своим долгом поблагодарить В.Б. Фенелонова, Д.К. Ефремова, С.Ф. Гребенникова за обсуждение ряда разделов книги, дирекцию, а также издательский отдел Института катализа Сибирского отделения РАН за помощь в ее издании.

А. Карнаухов

Глава 1

ВВЕДЕНИЕ

1.1. Поверхность раздела фаз. Адсорбция

Поверхностные явления широко распространены в окружающем нас мире, который представляет собой многофазную систему. Каждая фаза имеет свои границы, отделяющие ее от соседних фаз. Кристаллы соли в жидкости имеют поверхность раздела твердое тело — жидкость. Капелька ртути, лежащая на твердой поверхности, граничит с двумя фазами — твердым телом и газовой средой. Пористый катализатор, работающий в газовой смеси, имеет большую поверхность, отделяющую его от этой смеси.

Поверхность раздела фаз имеет свои специфические особенности, обусловленные наличием нескомпенсированного силового поля. Физические (плотность, электропроводность, теплопроводность и др.) и химические (способность к химическому взаимодействию) свойства вещества в непосредственной близости от поверхности раздела отличаются от этих свойств в объеме фаз. Одной из важнейших особенностей является способность поглощать вещество из объема фаз, концентрировать его на поверхности. Это поглощение называется адсорбцией.

Термин "адсорбция", если выразить его точный смысл, означает увеличение концентрации вещества на поверхности раздела фаз по сравнению с его концентрацией в объеме фазы. Особенно велика эта разность концентраций в случае системы пар или газ — твердое тело. Если в газе или паре молекулы хаотично двигаются на больших расстояниях друг от друга, то адсорбированные молекулы во много раз ближе одна к другой. Их концентрация на поверхности зависит от температуры твердого тела и от давления газа, форму этой зависимости мы будем рассматривать далее. При достаточно больших покрытиях поверхности состояние адсорбированного слоя близко к жидкому. Поэтому увеличение концентрации в этом случае приблизительно такое же, как при конденсации пара в жидкость. Так, при адсорбции паров воды ее концентрация увеличивается более чем в тысячу раз. При адсорбции из растворов также происходит концентрирование растворенного вещества на поверхности твердого тела. Может происходить также адсорбция газов и паров

или растворенных веществ на поверхности жидкости. Мы будем рассматривать наиболее важный случай адсорбции паров и газов на поверхности твердых тел. Ввиду очень большой разности концентраций на поверхности и в объеме в этом случае обычно пренебрегают последней и адсорбированное количество выражают просто числом молей вещества, перешедшего из объема на поверхность.

1.2. Динамический характер адсорбции

Нужно, однако, предостеречь от упрощенного представления адсорбции как простого перехода молекул из газовой фазы на поверхность. Де Бур [1] нарисовал образную картину, передающую динамический характер адсорбции. Если уподобить молекулы, говорит он, пчелам на пасеке, то, садясь на поверхность рамок улья, они имитируют адсорбированные молекулы. Пчелы непрерывно взлетают с рамок, отправляясь за взятком, и садятся на них, нагруженные добычей. Более того, они непрерывно двигаются по вощине рамок в поисках свободной лунки, куда можно отложить мед, изредка задерживаясь в том или другом месте. При этом, в любой момент времени в улье находится, в зависимости от погодных условий, вполне определенное число пчел. Примерно так же молекулы газовой фазы, непрерывно ударяясь о поверхность твердого тела, задерживаются на некоторое время на ней. Адсорбированные молекулы вращаются или совершают колебания около какой-то точки поверхности (и тогда говорят, что адсорбция локализована) или двигаются по поверхности в разных направлениях (нелокализованная адсорбция). Однако в некоторые моменты флуктуации тепловой энергии поверхности твердого тела могут оказаться достаточными, чтобы сообщить такой импульс молекуле, что она отрывается и улетает обратно в газовую среду, т.е. десорбируется. Тем не менее, в каждый данный момент времени на поверхности имеется определенное количество молекул, которое и составляет определенную величину адсорбции. Это количество, с одной стороны, зависит от числа ударов о поверхность, т.е. от давления газа. Оно тем больше, чем больше давление газа. С другой стороны, температура оказывает обратное влияние: чем больше температура, тем больше энергия колебаний поверхностных частиц, тем большее число молекул имеет возможность покинуть поверхность.

Если чистая поверхность твердого тела находится в контакте с газовой фазой, то вначале множество молекул адсорбируется на ней и мало десорбируется. По мере возрастания поверхностной кон-

центрации на поверхности остается все меньше свободных мест и скорость адсорбции замедляется; наоборот, по мере покрытия поверхности число десорбированных молекул возрастает. Адсорбционное равновесие наступает, когда число адсорбирующихся и десорбирующихся в единицу времени молекул становится равным. Именно из такой картины исходил Ленгмюр [2] при выводе уравнения изотермы мономолекулярной адсорбции.

1.3. Терминология

Следует различать термины "адсорбция" и "абсорбция". В отличие от адсорбции абсорбция представляет собой поглощение вещества не поверхностью, а всем объемом фазы. Примерами являются растворение газа в жидкости (например, морская и речная вода всегда содержит определенное количество кислорода, обеспечивающего жизнедеятельность животных и растительных организмов; соляная кислота образуется при абсорбции хлористого водорода в воде) или твердом теле, например, в металле (абсорбция водорода в палладии). Оба термина — адсорбция и абсорбция происходят от латинского слова *sorbeo*, которое означает "поглощаю", "втягиваю". Поэтому, когда не требуется различать характер поглощения — поверхностный или объемный, или когда этот характер смешанный, или, наконец, он неизвестен — употребляют термин "сорбция".

На рис. 1.1 перечислены производные термины, соответствующие рекомендации Международного союза по чистой и прикладной химии [3]. Вещество-поглотитель называют сорбентом.

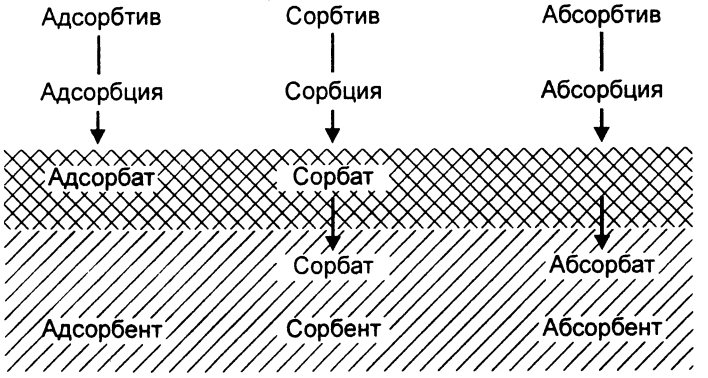


Рис. 1.1. Термины, принятые при описании сорбционных явлений.

Если хотят при этом указать характер поглощения, то употребляют термины "адсорбент" или "абсорбент". Поглощаемое вещество, находящееся в газовой среде, называют сорбтивом (соответственно, адсорбтивом или абсорбтивом), в адсорбционной фазе — сорбатом (соответственно, адсорбатом или абсорбатом).

1.4. Краткая историческая справка

Явление адсорбции было открыто более 200 лет назад. В 1773 г. Фонтана во Франции наблюдал поглощение газов углем, а в 1785 г. Ловитц в России обнаружил поглощение углем органических веществ из растворов. Как и любая другая наука, адсорбция прошла длинный начальный путь накопления экспериментальных фактов, все более точных количественных измерений. Классические экспериментальные исследования адсорбции были проведены русским ученым Титовым. Только с начала нашего века, со времени блестящих работ американского ученого Ленгмюра [2], начинает создаваться теория этого явления. Однако первые обобщения носили феноменологический характер. В дальнейшем все более глубоко раскрывается физическая сущность этого явления.

1.5. Величина поверхности твердых тел

Очевидно, что величина адсорбции при данных условиях тем больше, чем больше поверхность раздела фаз, в случае системы газ — твердое тело — чем больше поверхность твердого тела. Поверхность, приходящаяся на 1 г сорбента, называется его удельной поверхностью. Какая это реально величина для твердых тел? Окружающие нас массивные тела имеют очень маленькую поверхность. Представим себе твердое тело в виде кубика со стороной 1 см. Его поверхность будет всего 6 $см^2$, а при плотности $\rho = 2$ г/$см^3$ удельная поверхность $A_{уд}$ составит 3 $см^2$/г, или 0,0003 $м^2$/г. Если сказать, что в природе и технике нередко встречаются адсорбенты с поверхностью в несколько сот квадратных метров на грамм, то в это трудно поверить. Однако подойти к представлению о такой поверхности довольно легко, последовательно разрезая кубик твердого тела на все более мелкие части. Если каждое ребро кубика разделить пополам и через точки деления разрезать его на 8 кубиков со стороной 0,5 см, то их поверхность будет уже 12 $см^2 = 0{,}0012$ $м^2$, хотя масса осталась той же. Если нарезать мелкие кубики со стороной 1 мм, то их получится 1000 штук с общей поверхностью 60 $см^2 = 0{,}006$ $м^2$.

Поверхность твердого тела при его дроблении

n	N	l, см	A, м^2	$A_{уд}$, м^2/г
1	1	1	0,0006	0,0003
2	8	0,5	0,0012	0,0006
10	1000	0,1	0,006	0,003
1000	10^9	0,001	0,6	0,3
10^6	10^{18}	10^{-6}	600	300

Легко заметить закономерность увеличения поверхности при таком разрезании (таблица). Если n — число частей, на которые делится сторона кубика, $N = n^3$ — число получаемых при этом более мелких кубиков со стороной $l = 1/n$, то общая поверхность полученной системы $A = A_1 n$ м^2, где A_1 — поверхность исходного кубика. Как видим, при достаточно малом размере получаемых кубиков, например, при размере их ребра 10^{-6} см, т.е. 100 Å (в системе СИ 10 нм) получается очень большая поверхность раздела, в нашем случае 600 м^2.

Конечно, практически невозможно осуществить такое правильное разрезание, однако таблица хорошо иллюстрирует возрастание поверхности при дроблении вещества. Существуют разные способы дробления твердых тел, однако проще мелкораздробленные или, как говорят, высокодисперсные вещества сразу получить в виде очень мелких частиц, например, методами коллоидно-химического осаждения. В гл. 9 мы кратко рассмотрим этот и другие способы получения высокодисперсных и пористых тел, а также их морфологию. Естественно, что твердые тела, имеющие такую огромную поверхность, обладают очень большой адсорбционной способностью. Адсорбенты и катализаторы могут быть как высокодисперсными, так и грубодисперсными и, в соответствии с этим, их адсорбционная способность может изменяться на несколько порядков.

1.6. Адсорбционные явления в природе

Де Бур [1] указывает на очень важное следствие адсорбции, без которого жизнь на земле была бы невозможна. В соответствии с динамическим характером адсорбции и кинетической теорией газов ударяющиеся о поверхность земли молекулы воздуха имеют две возможности: либо отразиться от нее по законам отражения (рис. 1.2, *а*), либо остаться на какое-то время на поверхности (рис. 1.2, *б*, *в*) и затем улететь в газовую фазу по направлению, не связанному с направлением удара, а зависящему от направления колебаний частиц поверхности, приведших к десорбции. Эта задержка на поверхности, как мы говорили, и представляет собой адсорбцию. Толь-

ко в этом втором случае, по де Буру, и происходит теплообмен твердого тела с воздухом: если воздух имеет более высокую температуру, его молекулы отдают свою энергию твердому телу (см. рис. 1.2, *б*), если наоборот, то энергия твердого тела отдается покидающим его молекулам (см. рис. 1.2, *в*).

Как известно, жизнь на земле обязана энергии солнечных лучей. Но эта энергия не нагревает непосредственно воздух, в котором мы живем. Тепло солнечных лучей, практически без нагревания промежуточной среды, поглощается громадной поверхностью материков и океана. При столкновении молекул воздуха с нагретой солнечной энергией поверхностью эти молекулы на короткое время задерживаются, т.е. адсорбируются на ней и успевают получить от нее некоторый запас энергии, а затем покидают ее с более высокой температурой. Так происходит нагревание воздуха утром и днем (см. рис. 1.2, *в*).

Наоборот, излучение в мировое пространство ночью охлаждает поверхность земли и океана. Молекулы нагретого за день воздуха, адсорбируясь на короткое время на поверхности, отдают ей часть своей энергии и уменьшают свою скорость, т.е. воздух ночью охлаждается (см. рис. 1.2, *б*). Эти процессы теплообмена происходят постоянно, регулируя условия среды обитания. Они имеют глобальный характер в отношении общего баланса энергии, получаемого землей. Однако местные условия, такие как экранирование поверхности обла-

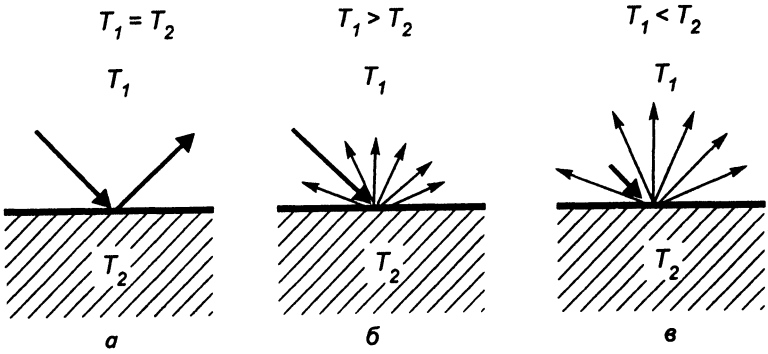


Рис. 1.2. Обмен энергией между молекулами воздуха и частицами твердого тела.

а — соударения не сопровождаются передачей энергии; *б* — энергия передается от молекул воздуха к частицам твердого тела; *в* — энергия передается от частиц твердого тела к молекулам воздуха. Длина вектора соответствует величине энергии. T_1 и T_2 — температура воздуха и твердого тела соответственно.

ками (уменьшающее нагрев земли днем и охлаждение радиацией ночью), перенос теплых или холодных воздушных масс, близость такого огромного аккумулятора тепла, как океан, вносят значительные коррективы в климат и погодные условия разных территорий. Это приводит к тому, что средняя температура воздуха, присущая данной широте, подвержена очень значительным колебаниям. Это обстоятельство не умаляет, тем не менее, главного регулирующего фактора условий земного существования — теплообмена воздух—поверхность земли, происходящего по механизму адсорбции. Де Бур считает, что роль адсорбции в такой теплопередаче значительно важнее для человека, чем все технические приложения, вместе взятые.

Адсорбция играет важную роль в образовании дождя и снега [4]. Капельки дождя и кристаллики снега образуются при конденсации паров воды. Но эта конденсация может быть затруднена, если нет зародышей конденсации. В этом случае, даже при многократном пересыщении, капли влаги и, значит, дождя не образуются. Роль зародышей конденсации выполняют твердые частицы земной или метеоритной пыли с адсорбированной на их поверхности водой. Тогда, при условии достаточного парциального давления водяного пара в атмосфере, на адсорбированной пленке воды происходит конденсация ее пара, образуются капли дождя или кристаллы снега, которые и выпадают на землю.

В некоторых случаях явление адсорбции может приносить человеку вред. В Англии, в крупных промышленных центрах сжигалось большое количество низкосортного угля, содержащего серу. В результате, с одной стороны, образуется много дыма, т.е. взвешенных в воздухе мельчайших сажевых частиц, с другой стороны, сернистый газ. Специальными опытами установлено, что каждый в отдельности из этих двух компонентов практически безвреден в тех концентрациях, в каких они образуются. Но концентрация сернистого газа при адсорбции его на сажевых частицах возрастает во много раз. Вдыхаемые частицы дыма с адсорбированным на их поверхности сернистым газом оседают в верхних дыхательных путях, за счет влаги образуется кислота, травмирующая органы дыхания. За несколько декабрьских дней 1952 г. в Лондоне умерло от бронхиальных заболеваний около 4 тысяч человек. В результате принятых мер борьбы с дымом смертность в декабре 1962 г., т.е. через 10 лет, была снижена в 10 раз.

Вряд ли кто-нибудь придает значение тому факту, что волокна нашей одежды имеют громадную поверхность порядка 200 000 м^2 [4]. Адсорбция атмосферной влаги увеличивает вес пряжи из различных материалов на 10—15 %. Предприимчивые английские купцы, не

имевшие понятия об адсорбции, тем не менее использовали этот факт, выдерживая свой товар перед продажей во влажной атмосфере, что и вынудило ввести строгую регламентацию содержания влаги.

Адсорбция — десорбция паров воды нашей одеждой имеет важное теплорегулирующее значение. Если в сырой осенний день, выйдя из помещения в сухой одежде, вы не почувствуете сразу холода, то причина в том, что при адсорбции влаги на одежде происходит выделение тепла (в силу экзотермичности этого процесса), что дает возможность организму приспособиться к изменившемуся тепловому режиму. Если, наоборот, в морозный день на вас будет непросушенная одежда, то вы быстро замерзнете из-за двойного расхода тепла — оно поглощается при десорбции влаги в атмосферу и за счет теплоотдачи от тела в окружающую среду. Поэтому все хорошо знают житейское правило — в холодное время одежда должна быть сухой.

В противоположность световым и звуковым восприятиям природа обоняния долгое время оставалась загадкой. Правда, еще римский философ Тит Лукреций Кар высказал гениальные догадки, однако они были забыты. Довольно распространенной была гипотеза излучения, согласно которой пахучие вещества испускают и поглощают излучение с разной длиной волны. Носовые органы воспринимают это излучение и, передавая раздражение в мозг, создают ощущение определенного запаха. Однако было неясно, почему изомеры, имеющие совершенно одинаковый спектр поглощения, пахнут по-разному.

По современным представлениям механизм обоняния в популярном изложении можно описать следующим образом. Органы обоняния представляют собой обонятельные волоски в верхней части каналов носа. На волосках имеются мельчайшие лунки, ячейки молекулярных размеров и различной формы. Молекулы пахучего вещества адсорбируются на поверхности лунок только в том случае, если есть геометрическое соответствие между формой лунок и формой молекулы (или соответствие электрических зарядов). Их адсорбция вызывает раздражение нервных окончаний, которое передается в мозг и создает ощущение определенного запаха.

Если молекула способна адсорбироваться несколькими видами лунок, ощущение запаха является комбинацией раздражений, поступающих от различных лунок. Таким образом, ощущение запахов возникает в результате стереоспецифической адсорбции молекул пахучих веществ поверхностью органов обоняния. При создании этой теории были использованы модели лунок и модели молекул, а адсорбционная природа обоняния была доказана Монкрифом в опытах на овцах [4].

Приведенные выше примеры иллюстрируют широкое распространение в природе и в окружающей нас жизни адсорбционных явлений. Однако отношение человека к ним скорее можно назвать пассивным — они происходят сами собой, без его участия и требуется только учитывать их наличие, приспосабливаться к ним. Так, атмосферу городов нужно делать бездымной, одежду держать сухой и т.д. Активное воздействие на природные адсорбционные процессы только начинается. Уже искусственно вызывают дождь внесением в атмосферу аэрозолей — мельчайших взвешенных частиц — путем "расстрела" облаков из орудий.

1.7. Адсорбционные явления в технике

Технические приложения адсорбции в настоящее время многообразны. Очень широко распространено использование адсорбции для процессов очистки. Еще в древнее время уголь применяли для очистки вина. В первую мировую войну Н.Д. Зелинский предложил использовать поглощение газов углем для защиты солдат русской армии от отравляющих веществ, примененных на фронте немцами. В настоящее время противогаз настолько усовершенствован, что он практически полностью защищает от всех известных отравляющих веществ. В мирной жизни он используется для защиты человека во вредных химических производствах.

Разделение веществ на основе их различной адсорбируемости широко используется в настоящее время как в промышленности, так и для аналитических целей. Осушка газов происходит за счет адсорбции воды из потока газа, молекулы которого практически не адсорбируются при комнатной температуре. Для этого используются силикагели, оксид алюминия, цеолиты. Технические масла, в частности, трансформаторное, осветляются с помощью древесного угля или отбеливающей глины. Сахарный сироп на сахарных заводах также осветляется углем. В том и в другом случае происходит адсорбция примесей.

Смеси газов и паров или смеси жидкостей в настоящее время эффективно разделяют на основе различной адсорбируемости компонентов смеси. Сильно адсорбирующийся компонент остается на адсорбенте в адсорбционной колонке, слабо адсорбирующийся проходит через нее.

Рассмотрим пример промышленного применения адсорбции для регенерации летучих растворителей. Органические растворители очень широко применяются в самых различных производствах, например, при получении пластических масс, прорезиненных тка-

ней, лаков и красок, в процессах окраски и пропитки. Во всех этих процессах происходит испарение растворителя и в больших производствах его расход может достигать многих сотен тонн. Так, при производстве прорезиненных тканей на тканевую основу наносится около десяти слоев резинового клея, в котором 85 % составляет растворитель — бензин. После нанесения каждого слоя бензин испаряют сушкой над горячей плитой. Для улавливания паров бензина над плитами устанавливают вытяжные колпаки, соединенные вентиляционной системой с рекуперационной установкой (рис. 1.3).

Воздух с парами бензина проходит через адсорбер, наполненный силикагелем. Пары бензина адсорбируются на нем. После адсорбционного насыщения поток смеси переводят на второй адсорбер, а первый продувают горячим водяным паром. Смесь паров воды и бензина конденсируется в холодильнике и затем разделяется на сепараторе на основе разности их плотностей.

Очень широко применяется в настоящее время разделение газовых смесей с помощью газовой хроматографии для аналитических целей. Проба анализируемой смеси, введенная в проходящий через адсорбционную колонку газ-носитель, сначала полностью адсорбируется на адсорбенте. Непрерывно идущий через колонку газ-носитель затем поочередно вымывает из нее компоненты смеси в порядке возрастания их адсорбируемости. Сначала выходит наименее удерживаемый компонент, затем более прочно удерживаемый и так далее. Соответственно на хроматограмме записываются последовательно один за другим пики. По количеству, месту и площади пиков судят о количестве компонентов анализируемой смеси, их природе и процент-

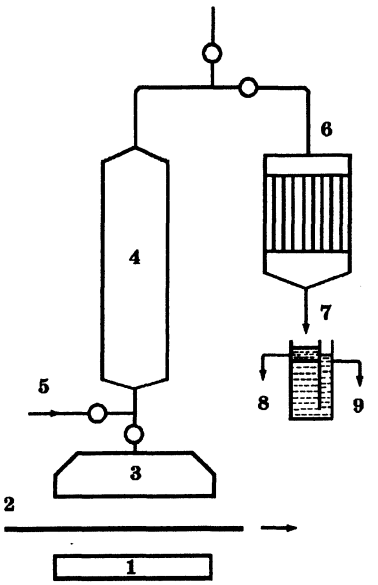


Рис. 1.3. Регенерация летучих растворителей при производстве прорезиненных тканей:

1 — электроплита; *2* — ткань; *3* — вытяжной колпак; *4* — адсорбер; *5* — водяной пар; *6* — холодильник; *7* — сепаратор; *8* — бензин; *9* — вода.

ном содержании в смеси. Хроматография применяется также для автоматического регулирования технологических процессов на химических предприятиях.

1.8. Адсорбция и катализ

Адсорбционные исследования в гетерогенном катализе важны со многих точек зрения. Прежде всего, адсорбция компонентов каталитической реакции является первым этапом каталитического процесса, а десорбция продуктов реакции — его последней стадией. Иначе говоря, без адсорбционного взаимодействия немыслимы дальнейшие каталитические превращения. Поэтому изучение адсорбции совершенно необходимо для понимания механизма каталитических реакций; в любой монографии по катализу (см., например, [5]) ей уделяется много внимания.

Кроме того, адсорбция является, по словам известного каталитика Риса, «...превосходным средством для изучения физической структуры катализаторов..., которая имеет столь же решающее значение для полного понимания их действия, как исследование химических процессов, происходящих на их поверхности». Под физической структурой, часто называемой теперь текстурой, Рис понимает такие геометрические характеристики катализаторов, как их удельная поверхность и пористая структура. Более детальная информация о катализаторах включает полные данные об их строении (морфологии). Эта информация может быть получена комплексом различных методов: в дополнение к адсорбционному используют электронно-микроскопический и рентгеновский методы. Изучению морфологии и текстуры катализаторов, адсорбентов и носителей в настоящей книге будет посвящено несколько глав.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Де Бур Я.** Динамический характер адсорбции. — М.; Л.: ИЛ, 1962. — 290 с.
2. **Langmuir I.** // J. Amer. Chem. Soc. — 1918. — Vol. 40. — P. 1361.
3. **Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al.** // Pure Appl. Chem. — 1985. — Vol. 57 (4). — P. 612.
4. **Giles C.H.** // Chemistry and Industry. — 1964. — Vol. 724. — P. 770.
5. **Боресков Г.К.** Гетерогенный катализ. — М.: Наука, 1986. — 304 с.

СПИСОК ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. — 2-е изд. — М.: Мир, 1984. — Гл. 1.
Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. — М.: Мир, 1984. — Гл. 1.
Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. — М.: ИЛ, 1948. — Гл. 1.

Глава 2

ПРИРОДА АДСОРБЦИОННЫХ СИЛ. ТИПЫ АДСОРБЦИИ

2.1. Причина адсорбции

Каковы причины, вызывающие адсорбцию? Рассмотрим этот вопрос на примере системы газ — твердое тело. Атомы и молекулы, образующие твердое тело, связаны между собой силами взаимодействия химической и физической природы. Это электростатические или кулоновские связи, типичные для ионных решеток (NaCl, KCl и др.), возникающие в результате передачи электронов от донора к акцептору; ковалентные связи, возникающие при обмене электронов (атомные решетки алмаза, графита); металлические связи, обусловленные обобществлением электронов в решетке металла; ван-дер-ваальсовы связи между молекулами в кристаллах органических соединений.

Какова бы ни была природа этих сил, частицы (атомы или молекулы), расположенные внутри твердого тела, подвергаются действию одинаковых сил по всем направлениям и равнодействующая этих сил равна нулю (рис. 2.1, *а*).

Частицы же, расположенные на поверхности, находятся под действием неуравновешенных сил, причем их равнодействующая направлена внутрь твердого тела (рис. 2.1, *б*) и поверхность тела стремится к сокращению. Поэтому твердые тела, как и жидкие, имеют поверхностное натяжение, причем величина его у твердых тел больше, чем у жидких.

В результате неуравновешенности сил у поверхности возникает силовое поле. Молекулы газа, ударяясь о поверхность, удерживаются некоторое время в этом силовом поле, что и приводит к явлению адсорбции.

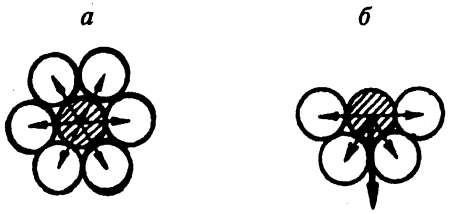


Рис. 2.1. Взаимодействие частицы твердого тела (заштрихована) с соседними частицами в его объеме (*а*) и на поверхности (*б*).
Жирная стрелка — равнодействующая сил.

Термодинамическое описание этого явления дается через выражение свободной поверхностной энергии Гиббса

$$G = A\sigma, \tag{2.1}$$

где A — величина поверхности, σ — поверхностное натяжение.

Любой процесс, ведущий к уменьшению свободной поверхностной энергии, является самопроизвольным. Для капли жидкости это уменьшение достигается сокращением величины поверхности — она принимает сферическую форму. Для твердого тела — жесткой системы — сокращение A невозможно. Для него G уменьшается за счет поверхностного натяжения. Атомы или молекулы газа, адсорбируясь на поверхности, компенсируют некоторую часть неуравновешенных сил и тем самым уменьшают поверхностное натяжение.

Итак, причина адсорбции — ненасыщенность поверхностных атомов и молекул твердого тела — особое состояние, в котором находятся его частицы на поверхности по сравнению с их состоянием внутри объема фазы.

2.2. Тепловой эффект адсорбции

Чтобы выяснить знак теплового эффекта адсорбционных процессов, рассмотрим известное термодинамическое соотношение

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S. \tag{2.2}$$

Здесь ΔH — изменение поверхностной энтальпии системы, ΔG — изменение ее поверхностной свободной энергии, ΔS — изменение поверхностной энтропии, T — абсолютная температура.

В самопроизвольном процессе адсорбции G уменьшается. Энтропия при адсорбции также уменьшается, поскольку число степеней свободы у молекулы на поверхности уменьшается по сравнению с ее состоянием в газовой фазе. Оно может сократиться на одну поступательную степень для нелокализованной адсорбции или на три — для локализованной. Число вращательных степеней свободы также может уменьшиться для несферических молекул.

Поскольку в правой части уравнения (2.2) оба члена при адсорбции имеют отрицательное значение, следовательно, и изменение энтальпии также имеет знак минус, т.е. тепловой эффект — знак плюс. Это значит, что при адсорбции должна выделяться теплота.

Действительно, практически все адсорбционные процессы экзотермичны. Исключения очень редки, они найдены лишь для не-

скольких случаев хемосорбции, для которой изменения энтропии зависят не только от изменения характера движения молекул, но и от химического взаимодействия с адсорбентом.

2.3. Адсорбционные силы. Физическая адсорбция

Взаимодействие между молекулами и атомами адсорбата и частицами адсорбента может быть физическим и химическим.

В первом случае между ними действуют молекулярные ван-дер-ваальсовы силы. Это те же силы, которые вызывают конденсацию паров в жидкость, отклонения реальных газов от законов идеальных газов. Они могут быть трех видов.

В основном это дисперсионные силы. Иногда их называют также электрокинетическими или лондоновскими силами по имени ученого, их открывшего. Они вызываются согласованным (синхронным) изменением электронной плотности сближающихся молекул. В молекулах газовой фазы, разделенных большими расстояниями, электроны каждой молекулы двигаются независимо, образуя диполи. При сближении молекул изменение плотности электронного облака перестает быть независимым, поскольку мгновенный диполь одной молекулы индуцирует дипольный момент в соседней, что приводит к выигрышу энергии. Действительно, квантово-химические расчеты показывают, что энергия системы с согласованным изменением электронной плотности меньше, чем для системы с независимо двигающимися электронами. Величина этого выигрыша энергии при конденсации пара представляет собой теплоту конденсации. При приближении молекулы к поверхности твердого тела в результате взаимодействия ее мгновенного диполя с мгновенными диполями частиц твердого тела также возникают дисперсионные силы и выигрываемая энергия дает основной вклад в тепловой эффект адсорбции, который близок по порядку величины к теплоте конденсации, но, в общем случае, не равен ей: движение электронов согласуется для разных по природе атомов или молекул. В большинстве случаев теплота адсорбции несколько больше теплоты конденсации. Так, теплота конденсации парообразного азота равна 5,9 кДж/моль (1,4 ккал/моль), теплота ван-дер-ваальсовой адсорбции азота на железе составляет 8,5—12,5 кДж/моль (2—3 ккал/моль).

Кроме дисперсионного, может проявляться и другого вида взаимодействие, а именно ориентационное, а соответствующие ван-дер-ваальсовы силы называются ориентационными. Оно возникает, когда полярные молекулы, имеющие постоянный диполь, например, молекулы воды, аммиака, спиртов адсорбируются на по-

верхности с постоянными электростатическими зарядами, т.е. поверхности, имеющей ионы или диполи, например, для ионных кристаллов NaCl, NaJ, KCl, Mgo, $BaSO_4$ или для гидроксилированной поверхности силикагелей (дипольные моменты гидроксильных групп). Свое название эти силы получили потому, что в перечисленных случаях происходит ориентация дипольных молекул адсорбата в соответствии с расположением и знаком электрических зарядов на поверхности адсорбента. При такой ориентации также выигрывается энергия, которая является вкладом в общий тепловой эффект ван-дер-ваальсовой адсорбции.

Наконец, третий вид называют индукционным взаимодействием, а соответствующие силы — индукционными. Оно обусловлено наведением (индукцией) в адсорбированных молекулах дипольных моментов под влиянием зарядов поверхности или индукцией дипольных моментов в частицах адсорбента под влиянием адсорбирующихся диполей.

Все эти три вида взаимодействия приводят к ван-дер-ваальсовой адсорбции. Вклад их различен, он зависит от природы адсорбата и адсорбента. Можно сказать только, что дисперсионное взаимодействие присутствует во всех случаях ван-дер-ваальсовой адсорбции и оно, как правило, вносит наибольший вклад в выигрыш энергии. Ясно, что ориентационное и индукционное взаимодействия возможны только при наличии электрического заряда хотя бы у одного из партнеров взаимодействующих систем.

2.3.1. Потенциальная энергия взаимодействия при физической адсорбции

Как известно, потенциальная энергия дисперсионного взаимодействия двух изолированных атомов, разделенных расстоянием r, складывается из энергии притяжения $U_d(r)$ и энергии отталкивания $U_r(r)$, возникающей из-за перекрывания электронных оболочек близко расположенных атомов. Приближенно эта энергия (потенциал Леннард-Джонса) дается выражением [1]

$$U_r = U_d(r) + U_r(r) = -C \cdot r^{-6} + B \cdot r^{-12}, \qquad (2.3)$$

где константа C зависит от поляризуемости и магнитной восприимчивости атомов, B — эмпирическая константа.

Если потенциальную энергию U_r двух атомов, разделенных бесконечным расстоянием r, принять нулевой, то изменение обоих членов уравнения (2.3) можно выразить кривыми *1*, *2* (рис. 2.2), а суммарное выражение — кривой *3*. Таким образом, потенциальная

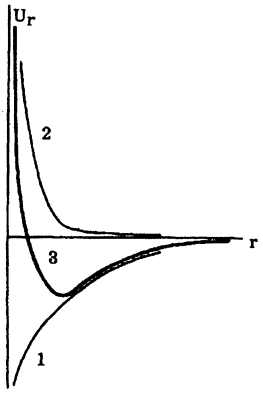


Рис. 2.2. Изменение потенциальной энергии дисперсионного взаимодействия U_r двух изолированных атомов в зависимости от расстояния r между их центрами.

Потенциальные энергии: притяжения (*1*), отталкивания (*2*), суммарная (*3*).

энергия дисперсионного взаимодействия (отрицательные ординаты на рисунке) с уменьшением расстояния между атомами сначала будет падать, а затем возрастать. Минимум кривой соответствует состоянию равновесия, когда молекула находится на дне так называемой потенциальной ямы.

В общем случае необходимо учесть также потенциальную энергию ориентационного взаимодействия постоянных диполей

$$U\mu = -F\mu \cdot \cos\theta, \qquad (2.4)$$

где μ — дипольный момент, F — сила электрического поля, θ — угол между осями диполя и направлением поля, а также потенциальную энергию индукционного взаимодействия

$$U_\alpha = -F^2\alpha/2, \qquad (2.5)$$

где α — поляризуемость.

При физической адсорбции изменение потенциальной энергии молекулы, приближающейся к поверхности твердого тела, описывается кривой, подобной той, которая изображена на рис. 2.2. Только в этом случае необходимо просуммировать потенциальные энергии взаимодействия каждого атома, входящего в молекулу, с каждым атомом твердого тела. Поскольку, как это видно из уравнения (2.3), потенциальная энергия очень быстро падает с расстоянием, обычно ограничиваются суммированием взаимодействий 100—200 ближайших пар, а для остальных, если нужно, выполняют интегрирование [3]. Правда, и такие расчеты возможны лишь для простых систем типа газ — идеальная кристаллическая решетка. Более того, получаемые результаты являются весьма приближенными из-за многих допущений. Тем не менее они дают общее представление о характере взаимодействия молекулы, приближающейся к поверхности. При этом глубину потенциальной ямы кривой взаимодействия обычно называют адсорбционным потенциалом. Соотношение адсорбционного потенциала и теплоты адсорбции хорошо видно из графика, который читатель может найти в монографии [2].

2.3.2. Особенности физической адсорбции

Важно отметить следующие особенности физической адсорбции, вытекающие из природы описанных явлений. Во-первых, это слабый вид взаимодействий. Поскольку он вызван не электронными переходами, а лишь изменением характера движения электронов у прежних хозяев — частиц адсорбента и адсорбата, выигрыш энергии невелик. Адсорбированные частицы при этом сохраняют свою молекулярную природу, т.е. они в химическом смысле неизменны. Поэтому возникающее взаимодействие часто называют молекулярным.

Во-вторых, выигрыш энергии, т.е. теплота адсорбции, количественно зависит от химической природы взаимодействующих частиц как из-за изменения соотношения вкладов различных взаимодействий, так и из-за того, что каждый вид взаимодействия зависит от электронных орбиталей партнеров и величины дипольных моментов.

В-третьих, поскольку электроны остаются у своих хозяев, возможен коллективный характер указанных взаимодействий, т.е. молекула адсорбата, нейтральная или заряженная, может взаимодействовать не только с ближайшей частицей адсорбента, нейтральной или заряженной, но и с другими его частицами, в принципе, со всеми частицами твердого тела (рис. 2.3, *а*). Конечно, это взаимодействие очень быстро убывает с расстоянием и основной вклад вносит взаимодействие ближайших частиц, тем не менее, в той или иной мере все частицы принимают в нем участие.

В-четвертых, указанный вид взаимодействий возможен не только между частицами адсорбата и адсорбента, но и между самими частицами адсорбата (рис. 2.3, *б*). Это означает, с одной стороны, возможность образования второго и последующих адсорбированных слоев (вертикальные взаимодействия), с другой — возможность взаимодействия

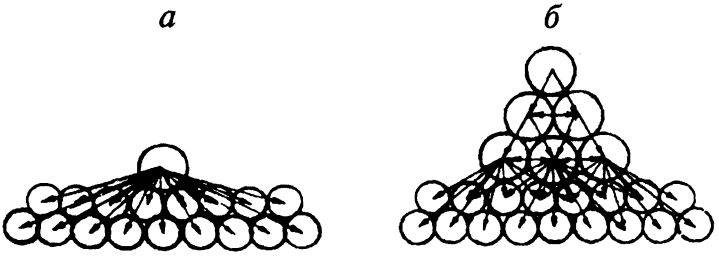


Рис. 2.3. Взаимодействие адсорбированной молекулы со многими частицами твердого тела (*а*) и адсорбированных молекул друг с другом (*б*).

молекул друг с другом в пределах каждого адсорбированного слоя (горизонтальные взаимодействия). Это важное следствие будет рассмотрено в последующих главах.

2.4. Адсорбционные силы. Химическая адсорбция

Поверхность твердого тела может быть ненасыщена также и в химическом отношении, т.е. атомы и молекулы поверхности могут быть способны к химическому взаимодействию с газовой фазой. Представим себе, что твердое тело, частицы которого связаны химическими связями, расколото тем или иным образом на части. При таком раскалывании рвутся химические связи. Поэтому свежеобразованная поверхность химически ненасыщена, она готова к химическому взаимодействию с газовой фазой. Предположим, что раскалывание произведено в воздушной среде. Тогда свежеобразованная поверхность тотчас вступит во взаимодействие с компонентами воздуха, например, с кислородом. Ее химический "голод" будет утолен. Так, поверхности многих металлов при комнатной температуре имеют хемосорбированный кислород. Если тем или иным способом удалить кислород, поверхность снова станет способна к химическому взаимодействию. Наиболее распространенный способ — восстановление водородом, а затем удаление хемосорбированного водорода при нагревании в вакууме.

В зависимости от условий это взаимодействие может иметь различный характер. Если условия подходящи, происходит настоящая гетерогенная реакция между твердым телом и газом. При этом образуется новое химическое соединение, прочность связей в котором больше, чем прочность связей в твердом теле. Поэтому связи поверхностных атомов и молекул могут рваться, в реакцию вступают все новые и новые слои твердого тела, т.е. реакция идет в глубь твердого тела. В результате такой реакции образуется новая газообразная или твердая фаза. В первом случае практически нет ограничений и при достаточном времени все твердое тело может быть превращено в новую фазу. Во втором случае новая твердая фаза может быть аморфной или представлять кристаллическую решетку с иными параметрами, чем исходное вещество. Дальнейшее протекание реакции зависит от условий диффузии молекул газа через слой новой фазы к фронту реакции или атомов твердого тела к поверхности раздела газ — твердое тело. Если диффузия затруднена, реакция быстро приостанавливается (например, тонкие оксидные пленки алюминия); если транспорт вещества может продолжаться, образуются очень толстые слои новой фазы (например,

оксиды железа толщиной в сотни нанометров). Случай гетерогенной химической реакции в дальнейшем мы не будем рассматривать, это отдельная область науки, называемая топохимией.

Имеется, однако, и другая возможность: связи в твердом теле могут оставаться неразорванными и только его поверхностные частицы, в силу указанных выше причин, могут вступать в химическое взаимодействие с газовой фазой. Некоторой аналогией могут служить непредельные органические соединения, которые способны вступать в химическое взаимодействие без разрыва остающихся связей. При таком взаимодействии газа с твердым телом новой фазы не образуется, на поверхности имеется лишь один слой химически связанных атомов или молекул. Это явление получило название химической адсорбции. Часто оно называется также хемосорбцией. Этот термин неточен, поскольку, как это видно из первой главы, он допускает химическое взаимодействие газовой фазы не только с поверхностью твердого тела, но также и с его объемом. Тем не менее, мы будем использовать его из-за широкой распространенности, по-видимому, в силу его краткости.

Итак, при химической адсорбции образуется химическая связь между адсорбированными атомами или молекулами и частицами твердого тела. В отличие от физической адсорбции, когда электроны атомов или молекул адсорбата и адсорбента остаются у своих "хозяев" и лишь меняется характер их движения, химическая связь при хемосорбции возникает в результате обмена электронов между адсорбированными атомами и молекулами и поверхностью твердого тела. Как и при химической реакции, имеются два основных типа этой связи: ковалентная, образующаяся при обобществлении электронов и передаче их в совместное обладание связываемыми частицами, и ионная, образующаяся при передаче электронов от адсорбата к адсорбенту или наоборот. В чистом виде оба типа связи практически не встречаются и более распространена промежуточная полярная связь, при которой электронная пара, связывающая атомы, принадлежит обеим частицам не в одинаковой степени, а находится большую часть времени у одной из них.

Пример существования трех типов взаимодействия представляет система углерод — кислород [4]. Если опыт ведется при −196 °С, происходит только физическая адсорбция кислорода на угле или саже. В интервале от −196 до 200 °С, кроме физической адсорбции кислорода, наблюдается также его химическая адсорбция. Доказательством наличия хемосорбции является то обстоятельство, что при снижении давления вплоть до нулевого не весь адсорбированный кислород выделяется в газовую среду, т.е. десорбируется, часть

его остается в прочно связанном хемосорбированном слое и только при повышении температуры его удается полностью удалить с адсорбента. Соотношение физической и химической адсорбции при росте температуры опыта изменяется в сторону уменьшения доли физической адсорбции. Наконец, при температуре выше 200 °С происходит топохимическая реакция с образованием углекислого газа и значительным обгаром угля, связанным с расходом его на реакцию. Из этого примера можно видеть, во-первых, что химическую адсорбцию и топохимическую реакцию можно четко различить тем, что продуктом десорбции в первом случае является то же вещество, которое хемосорбировалось, во втором случае образуется новое химическое вещество. Во-вторых, тип взаимодействия (химическая адсорбция или топохимическая реакция) зависит не только от природы системы, но и от температуры. При повышенных температурах увеличивается вероятность разрыва связей в твердом теле и вероятность преодоления активационного барьера реакции.

2.5. Критерии физической и химической адсорбции

Хотя теоретическое разграничение двух видов адсорбции совершенно ясно, их экспериментальная диагностика часто бывает затруднительна. Ниже мы рассмотрим опытные критерии физической и химической адсорбции.

Специфичность. Поскольку хемосорбцию можно рассматривать как поверхностную химическую реакцию, следует ожидать, что она будет резко специфичной, т.е. химическое взаимодействие данного адсорбата может быть совершенно различным на разных адсорбентах (требующих, например, различных условий — температуры и давления) вплоть до того, что это взаимодействие для определенных систем может не наблюдаться. В большинстве случаев это действительно так. Например, водород хорошо хемосорбируется на переходных металлах, но совсем не сорбируется на серебре; переход от поверхностного взаимодействия кислорода с ними к объемному внедрению и образованию оксидов сильно зависит от температуры и природы металла. Если на платине и палладии кислород при комнатной температуре образует только хемосорбированный слой, то на никеле и железе происходит также его внедрение в приповерхностные слои металла с суммарным количеством поглощенного кислорода до 1,7 и 3,7 монослоя соответственно [5]. С другой стороны, физическая адсорбция, как правило, мало специфична. В гл. 7 будут приведены примеры, свидетельствующие о близких ад-

сорбционных свойствах по азоту, аргону и криптону для многих весьма распространенных адсорбентов, таких как кремнеземы, оксиды алюминия и титана, металлические порошки, углеродные адсорбенты. Есть, правда, случаи, в которых специфичность выражена довольно сильно. Так, адсорбция указанных газов на органических полимерах [6] значительно меньше. При специальном химическом модифицировании поверхности, например, при замене гидроксильных групп поверхности кремнеземов на органические радикалы или фтор адсорбция паров воды, метанола и бензола снижалась в несколько раз [7].

Тепловой эффект. Теплоты химической адсорбции близки к теплотам химических реакций, а физической — к теплотам конденсации, т.е. различие тех и других составляет примерно один порядок величин. Численные значения теплот хемосорбции обычно составляют 80—400 кДж/моль, теплот физической адсорбции — 10—50 кДж/моль. Однако, хотя высокие теплоты всегда свидетельствуют о химической адсорбции, низкие теплоты не указывают однозначно на наличие физической адсорбции. Известны случаи, когда химическая адсорбция происходит с небольшим выделением теплоты. Так, при хемосорбции водорода на оксиде хрома [8] минимальная теплота составляла всего 13 кДж/моль.

Температура. Для каждой системы можно выделить две температурные области, в каждой из которых происходит преимущественно один из указанных видов адсорбции. Обычно химическая адсорбция происходит при более высоких температурах. Однако нередко оба вида адсорбции идут одинаково хорошо в одной температурной области. Это, главным образом, случаи низкотемпературной хемосорбции, сопровождающейся сильной физической адсорбцией (например, адсорбция оксида углерода на железе) [10].

Скорость. Физическая адсорбция, как и конденсация пара, не требует энергии активации, поэтому на открытой поверхности она идет практически мгновенно, а точнее, с той скоростью, с какой молекулы адсорбтива достигают поверхности. Скорость химической адсорбции часто зависит от температуры, что дало повод Тэйлору назвать ее активированной адсорбцией. С другой стороны, физическая адсорбция может лимитироваться медленной скоростью транспорта вещества к поверхности тонких пор и экспериментально это будет восприниматься как замедленная адсорбция; однако многие хемосорбционные процессы практически не требуют энергии активации и идут очень быстро даже при низких температурах (хемосорбция кислорода и оксида углерода на переходных металлах).

Обратимость. Физическая адсорбция почти всегда обратима в отношении изменения давления и температуры; химическая адсорбция очень часто необратима. Однако нежесткость структуры некоторых адсорбентов приводит к тому, что прямой и обратный адсорбционные процессы при физической адсорбции могут не совпадать. С другой стороны, нередки случаи обратимой химической адсорбции. Так, на переходных металлах часть хемосорбированного водорода связывается необратимо, другая часть — обратимо.

Число адсорбированных слоев. В силу природы адсорбционных сил, как говорилось, химическая адсорбция мономолекулярна, физическая — полимолекулярна. Но, во-первых, в тонкопористых адсорбентах число физически адсорбированных слоев (вплоть до одного слоя) может сильно ограничиваться размером пор. Во-вторых, химическая адсорбция часто сопровождается экспериментально трудно отличимыми процессами растворения газа в объеме твердого тела или процессами внедрения атомов адсорбата в поверхностные слои адсорбента, в пределе переходящими в топохимическое взаимодействие с образованием новой объемной фазы; в результате может поглощаться большое количество адсорбтива, значительно превышающее емкость монослоя.

Таким образом, каждый из перечисленных признаков в отдельности не может однозначно указывать на тип адсорбционного взаимодействия. Все они вместе взятые, однако, дают возможность практически безошибочно определить тип экспериментально наблюдаемой адсорбции.

2.6. Количественное выражение величины адсорбции

Во многих работах очень часто адсорбцию выражают в миллилитрах газа при стандартных (нормальных) условиях*. Этот способ не очень удобен, поскольку он требует пересчета для перехода от экспериментальных к нормальным условиям. Кроме того, последующая интерпретация адсорбции, почти всегда связанная с ее молекулярной или атомарной природой, требует пересчета на количество адсорбированных молекул. Поэтому логичнее величину адсорбции сразу выражать в молях (обозначение моль, mol) адсорбата, как это делается в подавляющем большинстве отечественных работ. Очень часто используют доли этой единицы: тысячные — миллимоли (ммоль, mmol) или миллионные — микромоли (мкмоль,

* Обозначают ml STP или мл НТД. Стандартными (нормальными) условиями принято считать 0 °С и 1 атм.

μmol). Переход от одной системы единиц к другой делается на основе известных соотношений:
1 моль занимает объем 22,4 л НТД,
1 ммоль занимает объем 22,4 мл НТД.

Адсорбированное количество относят обычно к 1 г адсорбента. Такое выражение сложилось исторически, еще в те времена, когда не было способов измерения величины поверхности. Надо сказать, что оно не позволяет видеть действительные причины различий в величинах адсорбции — химические (природа поверхности) или геометрические (величина поверхности). Действительно, величина адсорбции является функцией обоих факторов и целесообразно один из них принимать постоянным, а варьировать другой. Поэтому Киселев [11] предложил адсорбцию выражать в молях на 1 $м^2$ поверхности и назвал получаемые значения абсолютными величинами адсорбции. В литературе иногда их называют также удельной адсорбцией.

Эти величины сразу дают представление о зависимости адсорбции от химической природы поверхности.

2.7. Адсорбция как функция двух переменных. Изотермы, изобары и изостеры адсорбции

Для данной системы адсорбат — адсорбент при установившемся рав-новесии адсорбированное количество a является функцией двух переменных — равновесного давления P и температуры T:

$$a = f(P, T). \tag{2.6}$$

При изучении адсорбции одну из этих трех величин поддерживают постоянной и исследуют функциональную зависимость двух других.

Изотермой адсорбции называется зависимость величины адсорбции от давления при постоянной температуре

$$a = f(P);\ T = \text{const}. \tag{2.7}$$

Математическую форму этой зависимости мы будем подробно рассматривать далее. При графическом изображении по оси абсцисс откладывают давление, по оси ординат — величину адсорбции (рис. 2.4). Давление раньше выражали чаще всего в мм ртутного столба (торрах), теперь, с введением международной системы СИ, в паскалях (1 торр = 133,3 Па). Очень часто для физической адсорбции давление выражают в относительных единицах как долю от давления на-

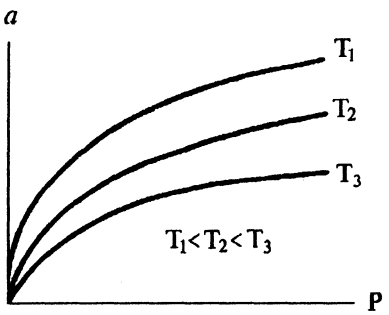


Рис. 2.4. Семейство изотерм адсорбции.

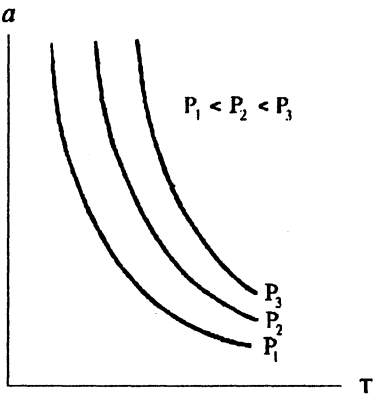


Рис. 2.5. Семейство изобар адсорбции.

сыщенного пара адсорбтива P_0. Оно называется относительным давлением и обозначается P/P_0. Для данной системы адсорбат — адсорбент можно построить семейство изотерм, каждая из которых отвечает своей температуре. Чем больше температура, тем меньше величина адсорбции (см. рис. 2.4). Это отвечает принципу Ле-Шателье. Как было сказано, физическая адсорбция — всегда экзотермический процесс, десорбция — эндотермический. Повышение температуры можно осуществить только подводя к системе теплоту. Такое воздействие вызовет усиление того из направлений процесса, которое сопровождается поглощением теплоты, т.е. десорбцию. В результате, равновесие сместится при повышении температуры в сторону меньших величин адсорбции. Это ослабит влияние внешнего воздействия.

Зависимость адсорбции от давления — наиболее распространенный способ количественного описания адсорбционных явлений, поскольку он наиболее просто осуществляется экспериментально: ампула с адсорбентом помещается в термостат, а давление в системе очень просто изменять, последовательно прибавляя или убавляя порции газа.

Если поддерживают постоянное давление, а изменяют температуру, то получают изобару адсорбции

$$a = \varphi(T);\ P = \text{const}. \qquad (2.8)$$

По оси абсцисс откладывают температуру в градусах Цельсия или Кельвина, по оси ординат — величину адсорбции. Для разных давлений можно построить семейство изобар (рис. 2.5). Чем больше давление, тем больше, естественно, величина адсорбции. Из семей-

ства изотерм легко построить семейство изобар. Для этого нужно семейство изотерм рассекать вертикальными прямыми, соответствующими постоянному давлению. Обратное построение — из изобар изотермы — получают рассеканием семейства изобар.

Как видно из рис. 2.5, величина адсорбции сильно зависит от температуры, резко уменьшаясь с ее возрастанием.

На рис. 2.6 приведена изобара адсорбции водорода на никеле в широком интервале температур. Крутая нисходящая кривая при низких температурах отражает быстрое уменьшение физической адсорбции водорода с возрастанием температуры.

В области высоких температур физическая адсорбция водорода пренебрежимо мала, однако химическая его адсорбция значительна; она также уменьшается с увеличением температуры. В промежуточной области адсорбция возрастает с температурой, что при экзотермическом эффекте несовместимо с принципом Ле-Шателье. Это может указывать только на то, что измеряемые в этой области величины неравновесны. При малых температурах только малая часть молекул может преодолеть активационный барьер и химически связаться с поверхностью никеля, т.е. хемосорбироваться. При возрастании температуры их число возрастает и соответственно возрастает величина хемосорбции. Только при достаточно высоких температурах оно начинает убывать в соответствии с тем, что в этой области главным фактором становится не доля преодолевающих активационный барьер молекул, а среднее время жизни молекул на поверхности, которое тем меньше, чем выше температура.

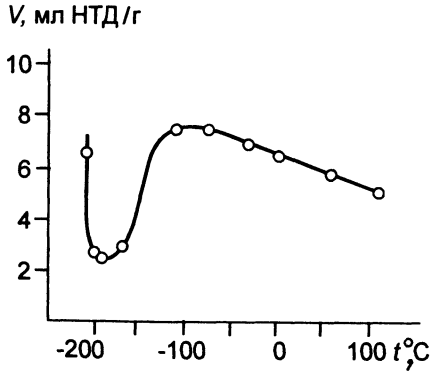


Рис. 2.6. Изобара адсорбции водорода на никеле при давлении 26,5 кПа (260 торр) [9].

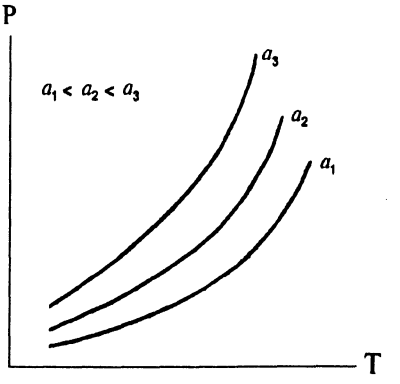


Рис. 2.7. Семейство изостер адсорбции.

Наконец, для поддержания постоянства количества адсорбированного вещества необходимо давление изменять симбатно температуре. Зависимость давления от температуры при этом условии называют изостерой адсорбции:

$$a = \text{const};\ P = \psi(T). \qquad (2.9)$$

Семейство изостер адсорбции изображено на рис. 2.7. Как и в двух предыдущих случаях оно может быть получено из семейства изобар или семейства изотерм, только рассечение должно быть сделано горизонтальной прямой. Обратное получение изотерм и изобар из семейства изостер может быть сделано его сечением вертикальной или горизонтальной прямой соответственно.

Изостеры напоминают кривые зависимости упругости насыщенного пара от температуры. Формально их можно интерпретировать как зависимость упругости пара адсорбтива над адсорбированным веществом от температуры. Это сходство не только формальное. Как будет видно при рассмотрении теплот адсорбции (гл. 3), оно является более глубоким.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Lennard-Jones J.E.** // Physica (Eindhoven). — 1937. — Vol. 4. — P. 941.
2. **Джейкок М., Парфит Дж.** Химия поверхностей раздела фаз. — М.: Мир, 1984. — 269 с.
3. **Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.** Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. — М.: Химия, 1975. — 384 с.
4. **Дубинин М.М.** // Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. — М.: Изд-во МГУ, 1957. — С. 9.
5. **Карнаухов А.П.** // Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводородов. — Новосибирск: Институт катализа, 1978. — Ч. 1. — С. 136.
6. **Буянова Н.Е., Заграфская Р.В., Карнаухов А.П., Шепелина А.С.** // Кинетика и катализ. — 1983. — Т. 24. — С. 1187.
7. **Неймарк И.Е.** // Адсорбция и пористость. — М.: Наука, 1976. — С. 27.
8. **Beebe R.A.** // J. Amer. Chem. Soc. — 1938. — Vol. 60. — P. 2912.
9. **Benton A.F., White T.A.** // J. Amer. Chem. Soc. — 1930. — Vol. 52. — P. 2325.
10. **Emmett P.H., Brunauer S.** // J. Amer. Chem. Soc. — 1937. — Vol. 59. — P. 310, 1553.
11. **Киселев А.В.** // Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. — М.: Изд-во АН СССР, 1953. — С. 86.

СПИСОК ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. — М.: ИЛ., 1948. — Гл. 1, 2.
Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. — М.: Наука, 1986. — Гл. 4.
Киселев А.В. Поверхностные явления. Адсорбция // Курс физической химии. Ред. Я.И. Герасимов. — М.: Химия, 1969. — Т. 1. — Гл. 16.
Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. — М.: Мир, 1984. — Гл. 1.
Киреев В.А. Курс физической химии. — М.: Госхимиздат, 1955. — Гл. 2.

Глава 3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВЕЛИЧИН АДСОРБЦИИ И ТЕПЛОТ АДСОРБЦИИ

3.1. Введение

Измерение величины адсорбции обычно осуществляется либо статическими, либо динамическими методами.

При использовании статических методов сорбент помещают в замкнутую систему и измеряют либо убыль адсорбтива Δn из газовой (или жидкой) фазы, либо его прибыль Δm на адсорбенте (рис. 3.1, *а*). Величина адсорбции

$$a = \Delta n = \Delta m.$$

В динамических методах адсорбент находится в колонке, включенной в проточную систему. Через нее проходит газ-носитель, не адсорбирующийся на адсорбенте и содержащий адсорбтив. Измеряют изменение концентрации адсорбтива в газе-носителе, происходящее в результате адсорбции или десорбции (рис. 3.1, *б*).

В настоящей главе принят следующий порядок изложения. Вначале рассмотрены простейшие принципиальные схемы каждого из методов для лучшего понимания основного принципа измерений. Затем приведены детальные схемы действующих адсорбционных установок и их подробное описание, которое может быть использовано для монтажа этих установок в лабораториях. При этом указаны усовершенствования, которые позволили повысить точность измерений адсорбции и сделать работу на них более удобной. Хотя в последнее время западными фирмами (Карло Эрба в Италии, Майкромеритикс Инструмент в США и ряд других) разработаны высокопроиз-

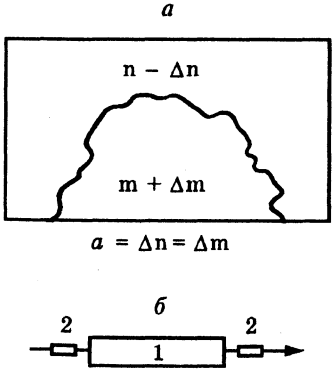


Рис. 3.1. Принципиальная схема измерения адсорбции.

Статический (*а*) и динамический (*б*) методы. *1* — колонка с адсорбентом; *2* — приборы для измерения концентрации на входе и выходе.

водительные автоматические адсорбционные установки, работающие по заданной программе в отсутствие оператора, а также делающие все необходимые вычисления величин адсорбции и параметров текстуры адсорбентов, эти установки пока еще очень дороги и практически недоступны не только для заводских лабораторий, но и для многих научно-исследовательских институтов. Поэтому в условиях быстро возрастающей потребности в адсорбционных измерениях, вероятно, еще не один десяток лет адсорбционные установки будут монтироваться собственными силами и их подробное описание, приводимое ниже, может быть полезным.

3.2. Статические методы изучения адсорбции

Измерение адсорбции в этих методах осуществляется обычно в вакуумных установках, изготовленных из стекла или металла. Адсорбент предварительно откачивается при нагреве для удаления с поверхности загрязнений или адсорбцированных на воздухе веществ. Эта операция называется вакуумной тренировкой.

3.2.1. Объемный метод

Принципиальная схема объемной установки, изготавливаемой обычно из стекла, показана на рис. 3.2. Адсорбент, помещенный в ампулу *1*, отделен от измерительной системы краном *4*. Измерительная система включает в себя прибор для измерения давления (на рисунке показан ртутный U-образный манометр *3*) и прибор для точного измерения и дозирования объема газа — бюретка *2*. Через краны *6* и *7* система соединяется с вакуумным насосом либо через краны *6* и *8* с колбой, наполненной газом-адсорбтивом.

Порядок измерения следующий. После тренировки образца, которая обычно проводится при повышенных температурах*, вакуумный насос отключают от системы краном *7* и из колбы, открыв кран *8*, набирают газ-адсорбтив в измерительную систему. Количество газа (в зависимости от массы загруженного адсорбента, развитости его поверхности и желаемого положения экспериментальной точки на изотерме адсорбции) варьируют его объемом (опуская ртуть в бюретке и освобождая таким образом один или несколько ее шариков) и давлением. Затем, поместив ампулу *1* в

* При измерении физической адсорбции обычно достаточна температура 300 °С, при измерении хемосорбции ее повышают до 450—500 °С.

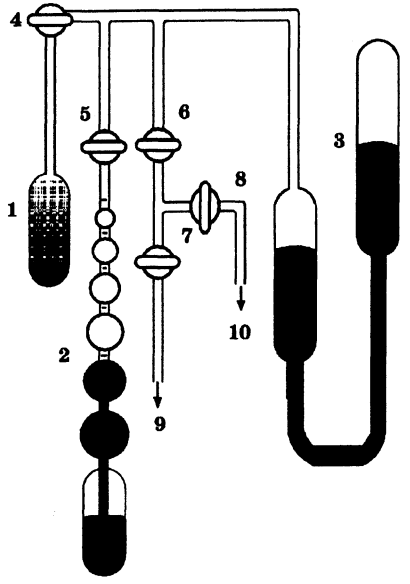


Рис. 3.2. Принципиальная схема измерения адсорбции объемным методом.

1 — ампула с адсорбентом; *2* — газовая бюретка; *3* — ртутный U-манометр; *4—8* — краны; *9* — к вакуумному насосу; *10* — к колбе с запасом газа.

термостат или в сосуд Дьюара с охладителем, открывают кран *4*. После того, как установится равновесие (давление перестанет убывать) при фиксированном положении ртути в бюретке измеряют равновесное давление.

Пусть n_1 и n_2 — количество молей адсорбтива в измерительной системе до и после установления равновесия соответственно, n_3 — количество молей адсорбтива, заполняющего свободный от адсорбента объем ампулы (так называемый мертвый объем). Тогда величина адсорбции

$$a = n_1 - n_2 - n_3, \tag{3.1}$$

n_1, n_2 и n_3 вычисляют по уравнению состояния из соответствующих объемов емкостей, содержащих газ, и его давления

$$n_1 = \frac{P_1 V_1}{RT_1}; \quad n_2 = \frac{P_2 V_2}{RT_1}; \quad n_3 = \frac{P_2 V_3}{RT_2}. \tag{3.2}$$

V_1 — объем измерительной системы, содержащей «заготовку» газа, в том числе объем всех ее соединительных трубок, находимый специальной калибровкой, выполняемой после монтажа установки, V_2 — объем измерительной системы после установления равновесия, V_3 — мертвый объем, R — газовая постоянная, T_1 и T_2 — абсолютные температуры. Температуру измерительной системы T_1 при впуске в нее газа и при установившемся равновесии обычно поддерживают одинаковой; температура ампулы T_2 может отличаться от T_1 в зависимости от того, при какой температуре необходимо измерять адсорбцию.

При вычислении n_2 и n_3 подставляется одинаковое давление P_2, поскольку в момент измерения равновесного давления оно одинаково в измерительной системе и ампуле.

Мертвый объем V_3 определяют калибровкой ампулы с адсорбентом — инертным газом (обычно гелием) до или после проведения опыта, набирая его в измерительную систему, а затем впуская в ампулу. Если измерительная система и ампула при калибровке находятся при одинаковой температуре, то используют закон Бойля — Мариотта

$$P_1' V_1' = P_2'(V_1' + V_3), \tag{3.3}$$

где $P_1' V_1'$ — давление и объем калибровочного газа в измерительной системе, P_2' — давление после впуска газа в мертвый объем.

Проведя указанные операции и вычисления, получают первую точку изотермы. Следующие точки находят, добавляя газ в измерительную систему (при закрытом кране *4*) и учитывая при вычислениях уже имеющееся на адсорбенте и в мертвом объеме количество адсорбтива.

3.2.2. Объемная адсорбционная установка повышенной точности

В объемных адсорбционных установках точность определения величины адсорбции зависит от точности измерения объема и давления газа, от точности термостатирования, а также от величины объема так называемого мертвого пространства, т.е. объема газа над адсорбентом в момент установления адсорбционного равновесия. Если адсорбентом служит грубодисперсное твердое тело, имеющее удельную поверхность лишь несколько квадратных метров на грамм или даже доли квадратного метра, или если изучается хемосорбция на одном из компонентов сложного катализатора, весовое содержание которого очень мало — до долей процента — адсорбционная установка должна обеспечивать весьма высокую точность измерений.

Повышенная точность измерений в описываемой ниже установке достигалась хорошим термостатированием всех приборов, точным измерением давлений ртутным U-манометром с помощью катетометра, тщательной калибровкой приборов до монтажа установки и соединительных трубок после ее спайки. Объем этих трубок был минимальным за счет компактного расположения приборов, минимального количества специально сконструированных и тщательно притертых небольших кранов, применения при спайке установки капиллярной трубки диаметром 2—3 мм.

На рис. 3.3 приведена принципиальная схема такой установки [1]. Адсорбент или катализатор загружается в адсорбционную ампулу *1*, отделяемую трехходовым краном *21* от измерительной части установки с приборами для измерения объема и давления газа и от вспомогательной части для получения и контроля вакуума и подвода газа-адсорбтива. Давление газа измеряется U-манометром *5* с постоянным уровнем ртути в коротком колене. При измерениях ртуть подводится точно к кончику молибденового репера при помощи сильфона *18*. Точность подводки и измерения уровня ртути значительно улучшается за счет специальной системы подсветки и экранов, исключающей размытость изображения мениска за счет рассеянного постороннего света. Эта система включает неподвижные осветитель и экран у короткого колена, а также подвижную каретку с осветителем и экраном, управляемую с рабочего места и позволяющую осуществлять точную подводку к верхнему подвижному мениску ртути в длинном колене манометра. Точность измерения давления во всем интервале от 3 до 850 торр в этом приборе составляет 0,01—0,02 торр. Низкие давления измеряются манометром Мак-Леода *3* с дополнительным шариком над основным баллоном (см. разд. 3.2.7), позволяющим расширить интервал измеряемых им давлений до 10^{-5} — 5 торр. Дозировка и измерение объема газа осуществляются газовой бюреткой *2* с шестью уменьшающимися по объему шариками, тщательно прокалиброванными ртутью (при термостатировании) с погрешностью, меньшей чем 0,002 %.

Баллон *4* служит дополнительным резервуаром газа. Подъемом ртути в нем может быть создано необходимое давление газа в измерительной части. Вспомогательный манометр Мак-Леода *9* для оценки вакуума при откачке и при других операциях имел удобное устройство, позволяющее автоматически устанавливать при измерениях постоянный уровень ртути в сравнительном капилляре простым впуском воздуха в баллон через кран *33*. Часть установки, обведенная на схеме штриховой линией, помещена в воздушный термостат. Разница температур в разных его точках не превышала 0,2 °С, а в любой данной точке температура 25 °С поддерживалась с постоянством ±0,05 °С. Трубка от ампулы *1* к крану *21* заключена в вакуумную теплоизолирующую муфту, благодаря которой распределение температур в ней сохранялось постоянным даже при значительном изменении уровня жидкого охладителя в сосуде Дьюара, если измерения велись при низких температурах, или при колебаниях температуры в комнате, если измерения велись при более высоких температурах. При измерениях хемосорбции к крану *21* на шлифе с помощью пицеина присоединялась другая сменная ампула с ловушкой, охлаждаемой

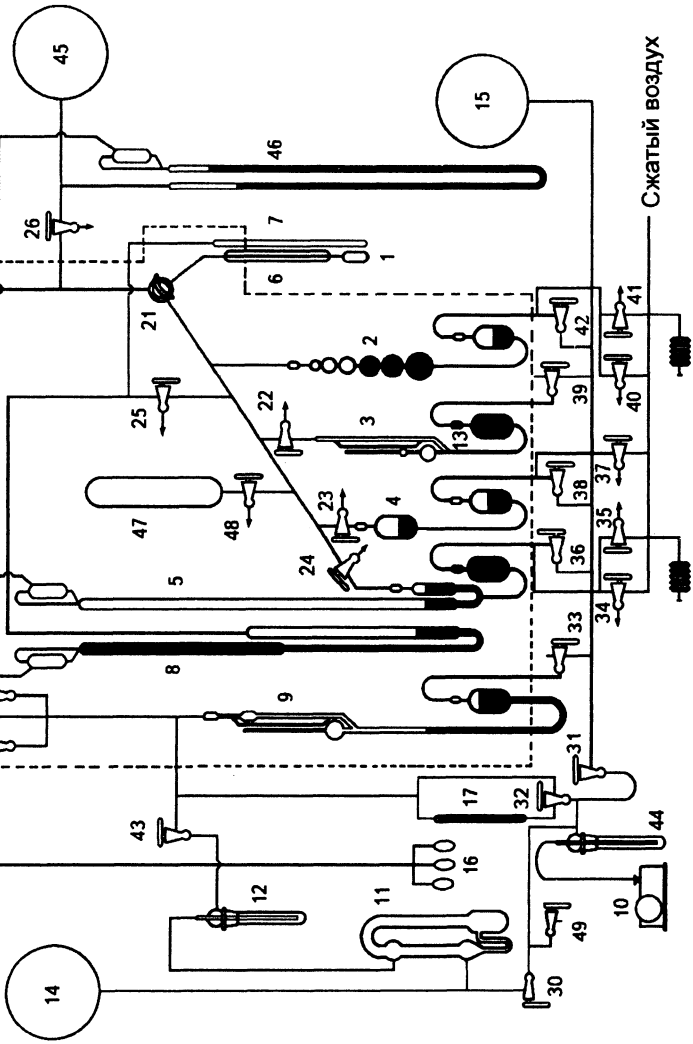


Рис. 3.3. Схема установки для точного измерения адсорбции паров и газов объемным методом. Границы термостата обозначены штриховой линией.

жидким азотом на протяжении всего опыта. Температура адсорбционной ампулы при низкотемпературных измерениях контролировалась при помощи конденсационного термометра *7, 8.*

Для надежной работы при относительно высоких давлениях были применены "краны с поджимом" (все краны, обозначенные стрелкой, а также кран *21*), в которых пробка прижималась к муфте атмосферным давлением за счет подводки вакуума к ее торцевому концу. Из других деталей установки следует указать на следующие. Параллельно откачивающей линии впаян капилляр *17* диаметром 1 мм и длиной 200 мм, позволяющий в начальной стадии откачки сильно замедлять ее скорость и тем уменьшать подъемную силу при откачке порошков, что предохраняет их от переброса в аппаратуру и избавляет от последующей неприятной операции чистки всей установки. При достижении достаточного вакуума поворотом крана *32* вакуумный насос соединяется напрямую через краны *28* и *21* с адсорбентом. Гребенка *16* служит для параллельной откачки запасных порций образцов, часть которых используется для определения потери массы при откачке. Ампулы для них имеют перемычки с тонкостенными пузырьками, разбиваемыми сердечником электромагнита после припайки к установке. Почти все приборы имеют стеклянные клапаны для предотвращения случайных перебросов ртути, а в верхние части манометров (*5* — основного, *8* — конденсационного термометра, *46* — измерителя давления газа в резервуаре *45*) припаяны обратные ловушки для предохранения верхнего конца одного из колен от разрушения и для обратного слива ртути при неожиданных его перебросах из-за неконтролируемого повышения давления в отсутствие оператора.

Калибровка установки производится гелием из резервуара *47.* На схеме не показана газовая гребенка, позволяющая иметь набор различных газов: азота, водорода, кислорода, оксида углерода, что особенно необходимо при разработке методик раздельного определения поверхности сложных катализаторов (см. гл. 8). Для предохранения от сотрясений вся установка смонтирована на отдельном фундаменте, независимом от стен здания. На установках такого типа была получена точность измерений количества газа в мертвом пространстве при достижении адсорбционного равновесия ~0,1 % для средних давлений 250—300 торр.

3.2.3. Метод капиллярной микробюретки

Разновидностью объемного метода является метод капиллярной микробюретки, применяемой для адсорбтивов, находящихся при комнат-

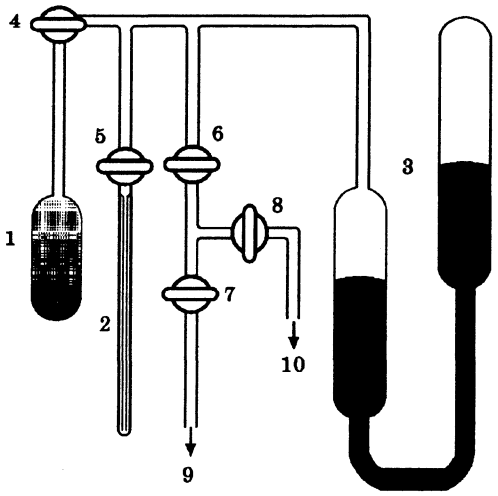


Рис. 3.4. Принципиальная схема измерения адсорбции методом капиллярной микробюретки.

1 — ампула с адсорбентом; *2* — микробюретка с жидким адсорбтивом; *3* — ртутный U-манометр; *4*—8 — краны; *9* — к вакуумному насосу; *10* — к ампуле с жидким адсорбтивом.

ной температуре в жидком состоянии (бензол, тетрахлорид углерода, вода, метанол, этанол и др.). В этом методе газовая бюретка заменена жидкостной бюреткой в виде специально подобранного капилляра *2* с равным сечением по всей длине (рис. 3.4). В капилляр методом переконденсации набирается жидкий адсорбтив до нулевой отметки.

Порядок работы на этой установке весьма схож с вышеописанным. После тренировки адсорбента в измерительную систему и ампулу с образцом из бюретки испаряется порция адсорбтива при открытых кранах *4* и *5*. Затем кран *5* закрывается и устанавливается равновесие. Расход адсорбтива из бюретки определяется измерением с помощью катетометра начального и конечного уровня жидкости. Величина адсорбции равна убыли адсорбтива в бюретке минус его количество в паровой фазе, которое определяется по объему трубок и ампулы, заполненному паром, и по равновесному давлению пара.

3.2.4. Адсорбционная установка с капиллярной микробюреткой

Схема установки, описанной в работе [3], представлена на рис. 3.5. Измерительная часть установки включает в себя ампулу с адсорбентом *1*, шариковую бюретку *2*, манометр Мак-Леода *3* специальной конструкции с двумя дополнительными шариками (см. разд. 3.2.7), укороченный U-манометр *8* с системой подсветки и экранов, два

измерительных капилляра: широкий *5* (диаметр около 2,5 мм) и узкий *6* (диаметр около 1 мм) и трубки, соединяющие эти детали. Для конденсационной перегонки адсорбтива в измерительную систему служит трубка *7*. Ввиду того, что пары углеводородов могут поглощаться смазкой кранов, капилляры и ампулы с адсорбентом *1* и с адсорбтивом *4* отделены малогабаритными ртутными затворами *23—26*. Сокращение высоты столба ртути в них по сравнению с ранее применяемыми затворами от 700—800 мм до 60—80 мм достигнуто использованием клапанов, запирающих ртуть. Измерительная часть отделена от вспомогательной ртутным затвором *22*. Вспомогательная часть состоит из линии высокого вакуума, включающей в себя насос Ленгмюра *11*, форвакуумную колбу *16*, ловушку *12* и манометр Мак-Леода с постоянным уровнем *9*, и из линии низкого вакуума от механического насоса *13*, состоящий из колбы *15*, ловушки *19* и управляющих кранов *27—32*, *37—42*.

Поперечное сечение капилляров, шариковая бюретка и измерительный манометр Мак-Леода *3* калибровались ртутью. Объемы соединительных трубок и ампула с адсорбентом калибровались при помощи шариковой бюретки. Измерительная часть находилась в термостате, где при помощи нагревателя, вентилятора и контактного термометра поддерживалась температура 25±0,05 °С. Ампула с адсорбентом помещалась в водяную рубашку, в которой циркулировала проточная вода из ультратермостата с температурой 20±0,01 °С. Чтобы предотвратить конденсацию пара на стенках соединительных трубок и на клапанах при высоких относительных давлениях, клапаны и трубки, соединяющие капилляры, подогревались слабым током, пропускаемым через намотанную на них тонкую нихромовую ленту.

Перед началом адсорбционных измерений адсорбтив заливался в ампулу *4*, после запаивания ампулы замораживался и откачивался до 10^{-5} торра. После этого затвор *24* закрывался, адсорбтив расплавлялся и затем снова замораживался. После открывания затвора производилась повторная откачка. Эта операция обезгаживания жидкости повторялась до тех пор, пока не оставалось пузырька газа при сжатии паров адсорбтива в манометре Мак-Леода. Затем производилось заполнение жидким адсорбтивом обоих капилляров путем испарения жидкости в ампуле и конденсации пара в капилляре при пониженной температуре. После тренировки образца измерительная часть установки открытием затвора *25* или *26* соединялась с капилляром *5* или *6* и в нее впускалась определенная доза адсорбтива, которая измерялась по понижению уровня жидкости в капилляре с помощью катетометра. Наблюдение за установлением равновесия велось по

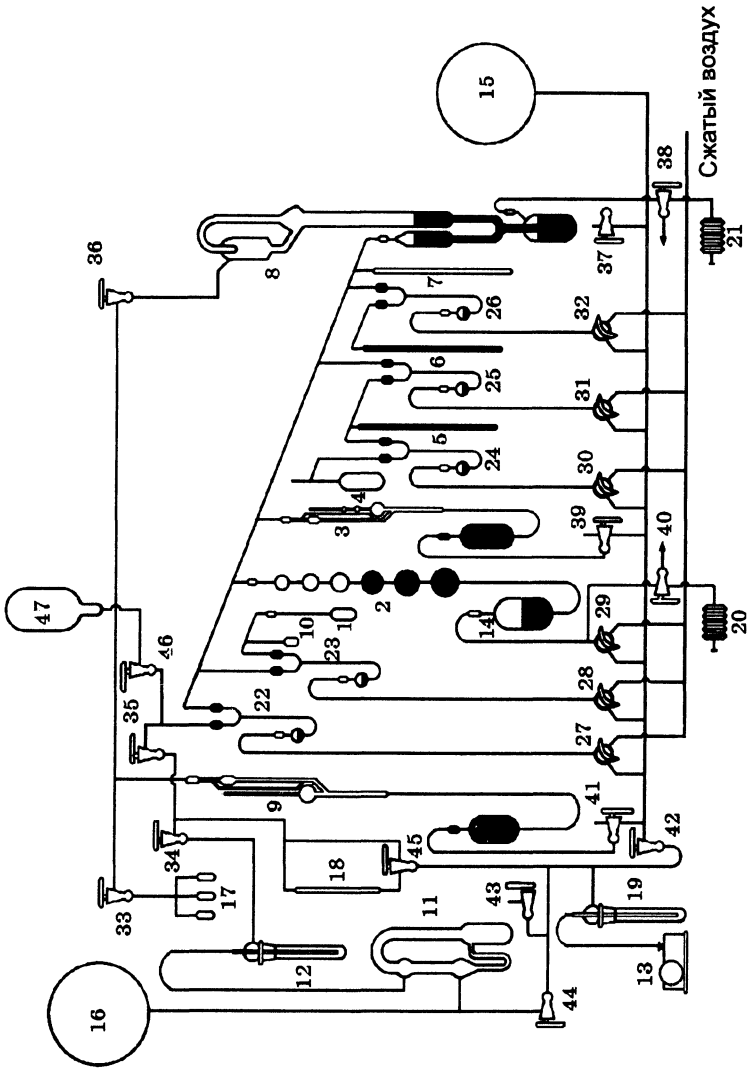


Рис. 3.5. Схема адсорбционной установки с капиллярной микробюреткой.

изменению давления. После прекращения падения давления давалась выдержка 20—30 мин и, замерив окончательное равновесное давление, переходили к измерению следующей точки изотермы, впуская из капилляра новую порцию адсорбтива либо повышая давление в измерительной системе последовательным заполнением шариков бюретки ртутью. Величину адсорбции рассчитывали по убыли адсорбтива в капиллярной бюретке, вводя поправку на его количество в объеме измерительной части установки.

Точность измерения величины адсорбции для установки с указанными выше параметрами зависела от развитости поверхности и величины навески адсорбента. Во всех случаях она была лучше, чем 1 мкмоль/г адсорбента.

3.2.5. Весовой метод

В этом методе взвешивают адсорбент до и после установления адсорбционного равновесия. Прибыль массы количественно выражает адсорбцию. Существуют два вида весовых установок — пружинные и рычажные. Последние весьма сложны в изготовлении, так как требуют точных механических работ и монтажа внешней электромагнитной системы для уравновешивания изменения массы адсорбента, которое должно быть осуществлено через стеклянную вакуумную оболочку, где находятся весы. Изготовление пружинных весов значительно проще. В них использован известный принцип работы безмена. На рис. 3.6 изображена схема пружинных весов Мак-Бэна — Бакра. В стеклянной трубке *1* на спиральной пружине *2*, изготавливаемой из кварцевой нити, подвешена чашечка *3* с адсорбентом. Спираль предварительно калибруется загрузкой в чашечку аналитических разновесов и измерением происходящего при этом удлинения спирали. Обычно кварцевые спирали хорошо подчиняются закону Гука, т.е. их растяжение строго пропорционально увеличению массы. После тренировки адсорбента открытием крана *6* в трубку впускают пары адсорбтива и по изменению давления в манометре *5* наблюдают за установлением равновесия. При необходимости пар или газ может быть добавлен из ампулы *4* с жидким адсорбтивом или колбы с запасом газа. Масса поглощенного адсорбтива определяется по удлинению спирали, измеряемому с помощью катетометра. Как ясно из принципа работы этого прибора, не требуется вводить никаких поправок на количество пара в его объеме. Для увеличения производительности установки обычно монтируют *4—8* трубок со спиралями и, следовательно, ведут одновременное измерение адсорбции на *4—8* образцах.

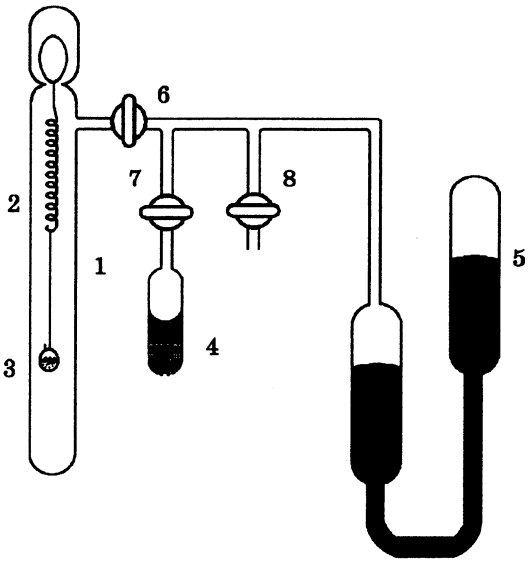


Рис. 3.6. Принципиальная схема измерения адсорбции весовым методом Мак-Бэна — Бакра.
1 — стеклянная гильза; *2* — кварцевая спираль; *3* — чашечка с сорбентом; *4* — ампула с жидким адсорбтивом (или колба с запасом газа); *5* — ртутный U-манометр; *6—8* — краны.

По точности этот метод уступает двум предыдущим, так как масса загружаемого адсорбента ограничена прочностью кварцевой спирали. Обычно навеска адсорбента составляет 0,1—0,5 г в зависимости от толщины кварцевой нити. Чем тоньше нить, тем чувствительнее весы, но тем меньше должна быть навеска адсорбента и, следовательно, тем меньше величина адсорбции и соответствующее удлинение спирали. Поэтому оптимальные размеры спирали (толщина нити, диаметр витков, число витков) подбираются опытным порядком.

3.2.6. Адсорбционная установка с весами Мак-Бэна — Бакра

В установке использованы спирали из кварцевой плавленой нити толщиной 0,3 мм, свернутой в кольца диаметром 18 мм. Общая длина спирали составляла 120—160 мм. При таких параметрах константа растяжения была 15—20 мм на 100 мг привеса, а спираль допускала максимальную навеску 500 мг. При использовании катетометра чувствительность взвешивания составляла 10^{-5} г, т.е. 0,002 % от максимальной навески. Это обеспечивало точность измерения адсорбции 10^{-4} г, что дает возможность изучения адсорбции различных газов на адсорбентах и катализаторах с удельной поверхностью свыше 20—30 $м^2/г$. Приведенные значения близки к оптимальным.

Увеличение навески адсорбента лимитируется прочностью кварцевой нити: утолщение нити уменьшает чувствительность нити быстрее, чем увеличивается точность измерения адсорбции.

Схема установки представлена на рис. 3.7. Для увеличения производительности смонтирована сдвоенная установка с общей вакуумной системой и с восемью кварцевыми спиралями, по четыре на каждую сторону. Спирали подвешиваются в стеклянные запаянные сверху и снизу трубки *1—8* диаметром в верхней части 35 и в нижней 30 мм и общей длиной 800 мм, объединенные в две группы, каждая из которых имеет отдельную дозировочную часть. В обе трубки, *9* и *10*, ведущие от дозировочной части к спиралям, вставлены два рулончика из золотой фольги для защиты адсорбентов от паров ртути.

В большинстве конструкций для загрузки адсорбента трубки вскрываются сверху паяльной горелкой и затем снова запаиваются, либо закрываются сверху колпачком на шлифе. В обоих случаях для перегрузки вынимается вся спираль, что нередко приводит к ее поломке, калибровка делается вне установки, а положение спирали может слегка меняться в каждом опыте. Гораздо лучше конструкция, описанная в [4]. В отличие от нее лучше применить разъем трубки не в верхней, а в средней ее части. В верхний купол трубки впаян крючок из молибденовой проволоки, на который подвешивается длинная рамка из тонких стеклянных стержней. Перед опытом в верхней части рамки (вне установки) подвешивается кварцевая спираль, затем рамка вместе со спиралью осторожно вводится снизу в трубку и подвешивается на крючке. С этого момента спираль не трогается в течение многих опытов, т.е. несколько лет. Низкое расположение шлифов защищает спирали от повреждений и от внешних воздействий при калибровке. К нижнему концу каждой спирали подвешивается корзиночка из фольги или тонкого стекла, в которую помещают поочередно аналитические разновесы разного достоинства и одновременно измеряют катетометром растяжение спирали. После калибровки в корзиночку загружают адсорбент, присоединяют нижнюю часть трубки на вакуумной смазке или пицеине и начинают опыт. При перегрузках для следующих опытов снимается лишь корзиночка с адсорбентом и заменяется другой с подготовленным образцом.

В установке одна ее часть (левая на схеме) предназначена для измерения адсорбции паров углеводородов и имеет ртутные затворы, другая часть — для измерения адсорбции паров воды или азота и снабжена кранами. Равновесное давление пара в той и другой части, начиная с 3 торр, измеряется ртутными U-манометрами *11* и *12*.

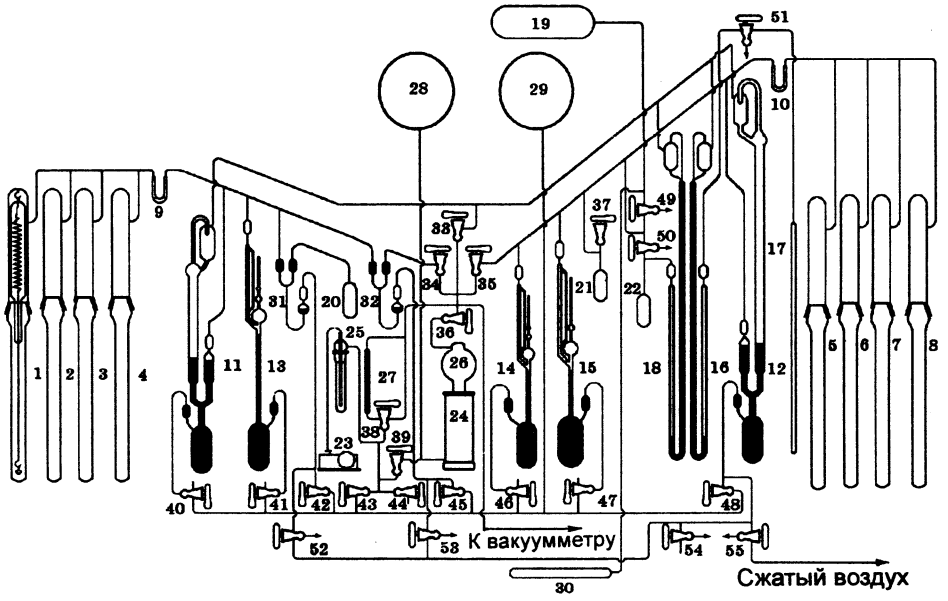


Рис. 3.7. Схема сдвоенной весовой адсорбционной установки с кварцевыми спиралями. Левая часть предназначена для измерения адсорбции паров углеводородов, правая — для измерения адсорбции паров воды или азота.

1—8 — трубки со спиралями; *9, 10* — ловушки с золотой фольгой; *11, 12* — U-манометры для измерения равновесного давления; *13, 14* — манометры Мак-Леода с двумя дополнительными шариками; *15* — манометр Мак-Леода с одним дополнительным шариком; *16, 17* — конденсационный термометр для измерения температуры жидкого азота; *18* — манометр для измерения давления газа в баллоне *19*; *20* — ампула с жидким углеводородом; *21* — ампула с водой; *22* — ампула с активированным углем для поглощения азота при десорбции; *23, 24* — форвакуумный и диффузионный насосы; *25, 26* — вымораживающие ловушки; *27* — капилляр для замедления скорости откачки; *28* — форвакуумный баллон; *29* — баллон с запасом вакуума; *30* — трубка с азидом натрия для получения чистого азота; *31, 32* — ртутные затворы; *33—48* — вакуумные краны; *49—55* — краны с поджимом пробки атмосферным давлением.

Меньшие давления измеряются специально сконструированными двухступенчатыми (*15*) и трехступенчатыми (*13* и *14*) манометрами Мак-Леода с одним и двумя дополнительными шариками соответственно (см. следующий раздел).

Измерения адсорбции и капиллярной конденсации паров воды, бензола и четыреххлористого углерода на описанной установке проводили при $t = 20 \pm 0{,}05$ °С, помещая под каждые четыре трубки общий водяной термостат с циркуляцией воды в нем от ультратермостата. Адсорбция азота измерялась при температуре его кипения, причем каждая трубка весов в этом случае погружалась в сосуд Дьюара с жидким азотом. Перед измерениями велась тренировка загруженных адсорбентов при нагревании с помощью общей для четырех образцов печи. Для защиты шлифов от нагревания на трубки надевались 2—3 асбестовых кольца. Печь и термостат (или подставки под сосуды Дьюара) помещались на общем подъемном столике, по поверхности которого они могли поочередно передвигаться под трубки установки.

Измерения растяжения спирали ведут, наблюдая в катетометр метку на нити, соединяющей спираль с корзиночкой, и сравнивая ее положение с репером на рамке. Это дает возможность избежать ошибок, возникающих из-за линейных деформаций металлического каркаса установки при колебаниях температуры в комнате. Дозировка адсорбтива осуществляется либо изменением температуры ампул *20*, *21*, либо впуском в измерительную систему определенных его порций из ампул *20*, *21* или баллона *19*.

Описанная сдвоенная установка дает возможность одновременного измерения адсорбции на восьми образцах адсорбентов, что особенно существенно при изучении капиллярной конденсации, когда длительность одного опыта достигает двух-трех недель.

3.2.7. Манометры Мак-Леода специальной конструкции

В схемах адсорбционных установок, приведенных в предыдущих разделах, можно было видеть манометры Мак-Леода трех конструкций: обычный манометр с баллоном объемом около 100 мл у основания измерительного капилляра и два манометра специальной конструкции с одним (рис. 3.8, *а*) и двумя (рис. 3.8, *б*) дополнительными шариками над баллоном.

Как известно, принцип работы манометра Мак-Леода состоит в сжатии порции газа, имеющего очень маленькое давление, в строго определенное число раз (так называемая степень сжатия). Зная эту степень, легко от измеренного после сжатия давления, которое мо-

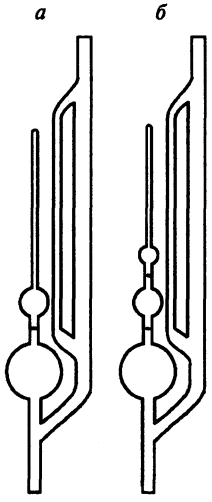


Рис. 3.8. Манометр Мак-Леода с одним (*а*) и двумя (*б*) дополнительными шариками.

жет быть теперь определено визуально как разность уровней ртути h_1 в измерительном и сравнительном капиллярах, перейти к исходному измеряемому давлению.

Для обычного манометра измеряемое давление

$$P = K_1 h_1^2, \qquad (3.4)$$

где K_1 — константа прибора, в которой учтена степень сжатия, $K_1 = 0{,}785d^2/V$; d — диаметр капилляра, V — объем баллона. Эта константа соответствует максимальной степени сжатия при высоте столбика газа в измерительном капилляре 1 мм. Для манометра с параметрами $d = 1$ мм и $V = 100$ мл $K_1 = 0{,}785 \cdot 10^{-5}$; следовательно, $P_{\text{мин}} \approx 1 \cdot 10^{-5}$ торра, $P_{\text{макс}} = 0{,}785 \cdot 10^{-5} \cdot 200^2 = 0{,}314$ торра, если длина капилляра $l = 200$ мм. Так как надежно измеренное U-манометром минимальное давление составляет 3 торра, то интервал давлений от 0,3 до 3 торр остается неохваченным.

Чтобы манометр Мак-Леода допускал возможность измерений давления и в этом интервале, необходимо снизить степень сжатия на соответствующую величину. Это достигается впаиванием в измерительный капилляр над баллоном дополнительного шарика и вытравливанием метки на капилляре между баллоном и шариком. Малые давления в таком приборе измеряются обычным порядком, т.е. подъемом ртути выше дополнительного шарика. При измерении более высоких давлений ртуть на измерительном капилляре подводится к метке и определяется разность уровней в капиллярах h_2. Поскольку в этом случае степень сжатия K_2, определяемая как отношение полного объема манометра (баллон, шарик и капилляр) к свободному объему до метки (шарик и капилляр), постоянна при любых давлениях в этом интервале, измеряемое давление вычисляется по формуле

$$P = \frac{h_2}{K_2 - 1}. \qquad (3.5)$$

Единица в знаменателе учитывает, что давление газа в капилляре и шарике после подъема ртути равно $h_2 + P$. Если объем шарика имеет значение 4 мл, что соответствует $K_2 = 25$, то $P_{\text{мин}}$ при

таком способе измерений составляет 0,3 торра (при $l_{мин} = 5$ мм) и $P_{макс} = 8$ торр (при $l_{макс} = 200$ мм), т.е. весь интервал давлений полностью перекрывается.

Однако использование описанного прибора может оказаться невозможным для измерения давления паров органических веществ и воды вследствие их конденсации в капилляре и шарике при подъеме ртути. Могут иметь место и ощутимые отклонения от закона Бойля — Мариотта. Чтобы этого не произошло, степень сжатия должна быть снижена как уменьшением объема баллона, так и впаиванием еще одного дополнительного шарика меньшего размера. Принято, что в любом случае давление после сжатия не должно превышать 3/4 от давления насыщенного пара данного адсорбтива. В соответствии с этим для таких паров весь диапазон измеряемых давлений разбит на три интервала. При измерении самых малых давлений ртуть в сравнительном капилляре подводится на уровень запаянного конца измерительного капилляра и давление измеряется по формуле (3.4). При увеличении давления h_1 может превысить 3/4 P_0 и тогда переходят ко второму интервалу измерений, подводя ртуть к метке между верхним и следующим шариком и отсчитывая величину h_2, а давление рассчитывают по формуле (3.5). Когда h_2 снова достигает величины 3/4 P_0, переходят к третьему интервалу измерений, останавливая ртуть на метке между первым дополнительным шариком и баллоном и вычисляя давление в этом интервале по формуле

$$P = \frac{h_3}{K_3 - 1}, \qquad (3.6)$$

где K_3 — соответствующая степень сжатия.

Как показали соответствующие вычисления, сделанные для пяти паров при 20 °С: CH_3OH ($P_0 = 95$ торр), CCl_4 ($P_0 = 92$ торра), бензола ($P_0 = 75$ торр), гептана ($P_0 = 35$ торр) и воды ($P_0 = 18$ торр) все три интервала измеряемых давлений полностью перекрываются для первых трех паров и стыкуются с давлением, измеряемым U-манометром (таблица). Эти интервалы вычислены для сконструированного прибора, имевшего следующие параметры: диаметр капилляра 1 мм, его длина над верхним шариком 75 мм, наружные диаметры d и объемы V всех трех шариков $d_1 = 10$ мм, $d_2 = 18$, $d_3 = 36$ мм; $V_1 = 0{,}4$ мл, $V_2 = 3$, $V_3 = 25$ мл соответственно. Для гептана и особенно воды имеются небольшие перерывы в измеряемых давлениях (неохватываемые интервалы), которые, однако, практически не влияют на измерение всей изотермы, поскольку эти из-

Области давлений (торр), охватываемые манометром Мак-Леода с двумя дополнительными шариками и U-манометром

Способ измерения	$P_{мин}$ (одинаковое для всех паров)	Метиловый спирт $h_{мин} = 4$, $h_{макс} = 70$		Бензол $h_{мин} = 4$, $h_{макс} = 56$		Гептан $h_{мин} = 4$, $h_{макс} = 26$		Вода $h_{мин} = 4$, $h_{макс} = 14$	
		$P_{макс}$	Неохваченный интервал	$P_{макс}$	Неохваченный инервал	$P_{макс}$	Неохваченный интервал	$P_{макс}$	Неохваченный интервал
Верхний капилляр	$4{,}4 \cdot 10^{-4}$	$13{,}5 \cdot 10^{-2}$	—	$8{,}67 \cdot 10^{-2}$	—	$1{,}19 \cdot 10^{-2}$	$1{,}19 \cdot 10^{-2}$ — $6{,}6 \cdot 10^{-2}$	$5{,}4 \cdot 10^{-3}$	$5{,}4 \cdot 10^{-3}$ — $6{,}6 \cdot 10^{-2}$
I метка	$6{,}6 \cdot 10^{-2}$	1,16	—	0,925	—	0,43	0,43—0,49	0,23	0,23—0,49
II метка	0,49	8,5	—	6,83	—	3,17	—	1,7	1,7—3
U-манометр	3	95	—	75	—	35	—	18	—

мерения всегда ведутся со ступенчатым подъемом давления и неохватываемый интервал можно поместить между двумя смежными ступеньками.

3.3 Динамические методы изучения адсорбции

Типичными и широко распространенными являются динамические методы, применяемые в газовой хроматографии: фронтальный, импульсный и термической десорбции. Мы рассмотрим два из них, имеющие важное значение — методы термодесорбции и импульсный. В обоих методах основным измерительным прибором является детектор, регистрирующий концентрацию адсорбтива в газе-носителе. В детекторах разного вида используется зависимость какого-либо физического свойства, например, теплопроводности, ионизации газа и т.д. от состава смеси. Сравнительно просты и широко распространены детекторы по теплопроводности, называемые катарометрами.

3.3.1. Принцип работы катарометра

Представим себе нагреваемую электрическим током проволочку. В стационарном состоянии количество подводимой током энергии равно потере тепла в окружающую газовую среду. Потеря тепла зависит от теплопроводности среды, определяемой ее составом (если остальные условия сохраняются постоянными). Предположим, что по каким-либо причинам состав газовой среды изменился и ее теплопроводность уменьшилась. Тогда стационарное состояние нарушится: подводимая электрическим током энергия не будет успевать рассеиваться и температура проволочки начнет возрастать. Но с возрастанием температуры теплоотдача возрастет, и новое стационарное состояние будет соответствовать определенной, более высокой температуре проволочки, при которой снова количество подводимого тепла будет равно его расходу. Таким образом, по температуре проволочки может быть определен состав данной газовой смеси, если предварительно сделаны калибровочные измерения.

Температура проволочки, однако, не очень удобна для наблюдений и выгодно преобразовать ее в электрический сигнал. Для этого выбирают такую проволочку, температурный коэффициент электрического сопротивления которой относительно высок, например, платиновую, вольфрамовую или нихромовую. Тогда изменение ее тем-

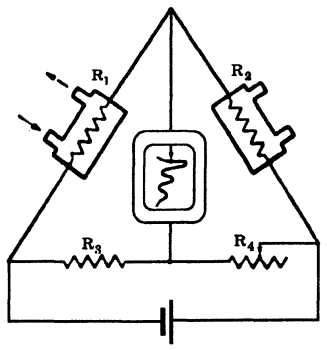


Рис. 3.9. Принципиальная схема катарометра.

пературы повлияет на изменение сопротивления. При адсорбционных измерениях необходимо знать не абсолютный состав смеси, а его изменение в результате адсорбции или десорбции и, соответственно, изменение сопротивления проволочки.

Катарометр состоит из двух ячеек с помещенными в них металлическими нитями. Через одну из них проходит поток газа перед входом в колонку, через другую — выходящий из колонки поток. Нагреваемые электрическим током нити являются двумя плечами моста Уитстона R_1 и R_2 (рис. 3.9). К диагонали моста подключен потенциометр-самописец. Мост балансируется с помощью сопротивления R_4 (т.е. добиваются отсутствия тока в его диагонали) при пропускании через обе ячейки смеси одинакового состава либо чистого газа-носителя. Если в результате адсорбции или десорбции состав смеси на выходе изменится, сопротивление проволочки в одной из ячеек станет иным, баланс моста нарушится, возникнет разность потенциалов. В усиленном виде эта разность потенциалов передается на самописец. Вычерчиваемая самописцем так называемая нулевая линия соответствует одинаковому составу газа в обеих ячейках. При изменении состава газа на выходе из колонки, например при уменьшении, а затем возрастании содержания одного из компонентов (цикл адсорбции) выписывается пик, площадь которого пропорциональна общему количеству компонента, "обеднившего" смесь. При обратном порядке — сначала возрастании содержания компонента, а затем восстановлении состава смеси (цикл десорбции) пик выписывается в другую от нулевой линии сторону и его площадь пропорциональна общему количеству компонента, "обогатившему" смесь.

3.3.2. Метод термической десорбции

Через колонку с адсорбентом пропускают с постоянной скоростью поток смеси газа-носителя (чаще всего гелия) с адсорбтивом, обычно низкокипящим газом, например азотом, аргоном, кислородом. Если температура колонки достаточно высока, чтобы адсорбтив

практически не адсорбировался на ее содержимом (для перечисленных газов это условие выполняется уже при комнатной температуре), то состав смеси до и после колонки будет одинаков, на диаграммной ленте потенциометра-самописца будет выписываться нулевая линия. Если теперь охладить колонку до низких температур (например, поместить ее в сосуд Дьюара с жидким азотом), состав смеси на выходе изменится за счет адсорбции газа на адсорбенте и перо самописца отклонится от нулевой линии. Через некоторое время будет достигнуто равновесие, т.е. величина адсорбции будет соответствовать парциальному давлению адсорбтива в смеси, и поглощение его прекратится. Состав смеси на входе и выходе вновь станет одинаковым и перо самописца, выписав пик, возвратится к нулевой линии (рис. 3.10).

Нагрев колонки до первоначальной температуры (например, простым убиранием сосуда Дьюара) вызовет десорбцию адсорбтива, т.е. дополнительное его поступление в смесь (и соответствующее ее обогащение). После ухода всего адсорбтива с поверхности адсорбента состав смеси восстановится, перо возвратится к нулевой линии. Выписанный пик будет обращен в другую сторону. Вторая из описанных здесь операций и дала название методу термической десорбции, предложенному Нельсоном и Эггертсеном [5]. Величину адсорбции или десорбции находят из площади соответствующего пика, используя калибровочные данные. При калибровке в поток газа-носителя за колонкой вводят известную порцию адсорбтива (например, шприцем через иглу, вкалываемую в мембрану, или поворотом специального крана-дозатора) и сопоставляют ее с площадью полученного пика. В принципе площади обоих пиков — адсорбционного и десорбционного — при работе по описанной методике должны быть равны. Практически используют десорбционный пик, так как он получается менее размытым из-за быстрого выделения адсорбтива при подъеме температуры и его площадь может быть определена более точно.

Самый примитивный метод определения площади состоит во взвешивании вырезанного пика и сопоставлении полученного веса с весом правильной фигуры, вырезанной из той

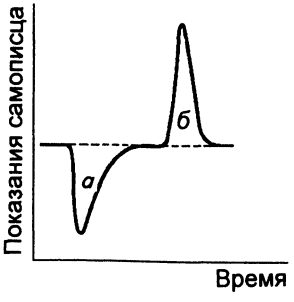


Рис. 3.10. Адсорбционный (*а*) и десорбционный (*б*) пики.
Штриховая — нулевая линия.

же бумаги. Современные приборы снабжаются интеграторами, которые автоматически дают значение площади или пропорциональной ей величины адсорбции.

Как следует из описания метода, каждому составу смеси, т.е. каждому парциальному давлению в ней адсорбтива соответствует одна точка изотермы. Для того, чтобы получить следующие точки, требуется изменять состав смеси, вводя дополнительные количества адсорбтива.

3.3.3. Хроматографическая установка для определения удельной поверхности по методу термической десорбции

Метод термической десорбции широко применяется для измерения адсорбции азота и аргона с целью определения удельной поверхности адсорбентов и катализаторов [6] (см. гл. 7). Авторами [7]

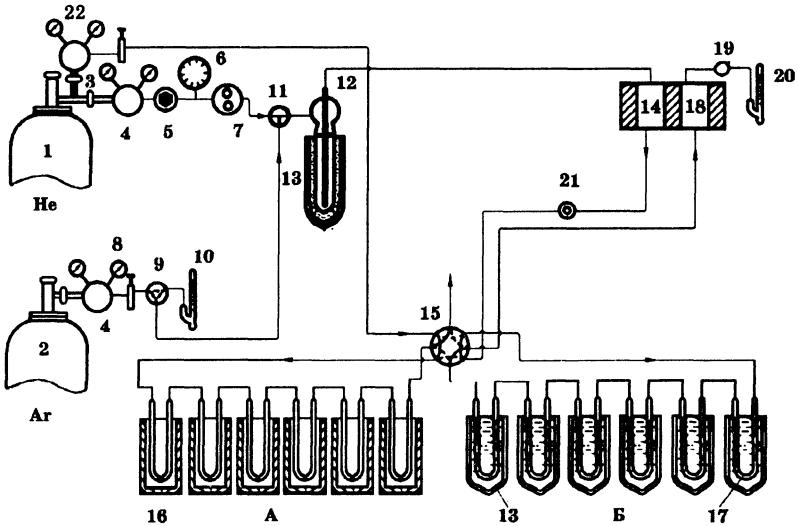


Рис. 3.11. Принципиальная схема хроматографической установки для измерения удельной поверхности по методу термической десорбции.

1, 2 — баллоны с газами; *3* — тройник; *4* — редуктор; *5* — регулятор давления; *6* — манометр; *7* — регулятор расхода; *8* — вентиль тонкой регулировки; *9, 11* — трехходовые краны; *10, 20* — пленочные расходомеры; *12* — ловушка для удаления влаги из смеси; *13* — сосуды Дьюара; *14, 18* — сравнительная и измерительная ячейки катарометра; *15* — восьмиходовой кран; *16* — электропечи; *17* — адсорберы; *19* — запорный кран; *21* — дозирующее устройство; *22* — вентиль расхода гелия.

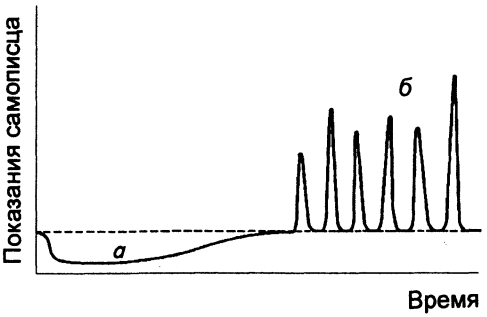


Рис. 3.12. Хроматограмма адсорбционного (*а*) и десорбционных (*б*) пиков.

сконструирована высокопроизводительная установка, схема которой представлена на рис. 3.11. Тренировка производится одновременно шести образцов, загруженных в адсорберы (А). Она состоит в пропускании через них потока чистого гелия при повышенной температуре (обычно около 300 °С). После окончания тренировки печи под адсорбентами заменяются сосудами Дьюара с жидким азотом (правые шесть адсорберов) и поворотом крана *15* в них направляется поток смеси аргона с гелием. Парциальное давление аргона в смеси варьируется изменением относительной скорости обоих газов, поступающих из баллонов *1* и *2*. Адсорбционное насыщение, соответствующее данной концентрации аргона в смеси, также производится одновременно на шести образцах (Б).

Выход пера самописца на нулевую линию означает, что для всех шести образцов достигнуто адсорбционное равновесие. После этого сосуды Дьюара поочередно убираются из-под каждого из адсорберов и на хроматограмме записываются соответствующие десорбционные пики (рис. 3.12). Для экономии времени на другой половине установки одновременно производится тренировка следующей партии из шести образцов. За семичасовой рабочий день на этой установке определяется удельная поверхность 18 образцов. В последнем варианте установки потенциометр-самописец заменен цифровым интегратором, непосредственно дающим значения площади пиков. Калибровка осуществляется вводом известной порции аргона в поток гелия через дозирующее устройство *21* (шприц или кран-дозатор) и сопоставлением площади полученного пика с количеством введенного аргона. Газовая смесь при этом проходит при комнатной температуре через пустые или загруженные адсорберы. Дополнительную информацию об определении удельной поверхности по этому методу можно найти в гл. 7.

3.3.4. Импульсный метод

В этом методе в поток газа-носителя вводится доза (импульс) адсорбтива. В колонке происходит вначале полное его поглощение и на выходе он не детектируется. Затем, если адсорбция обратима, непрерывно идущий через колонку газ-носитель вымывает адсорбированное вещество, концентрация его в носителе вначале возрастает, а затем, по мере расходования, падает. Получается пик на хроматограмме, площадь которого, естественно, пропорциональна всему количеству адсорбтива в импульсе, если произошла полная десорбция. Поэтому в этом методе площадь пика не дает точку изотермы, как в предыдущем методе.

Как следует из теории неидеальной равновесной хроматографии [2], форма пика (его нисходящая часть для выпуклой изотермы и восходящая часть для вогнутой) связана определенным образом с формой изотермы адсорбции. Поэтому, математически обрабатывая полученные хроматограммы с помощью специально разработанных для этого методов, удается по одному пику рассчитать всю изотерму адсорбции. Если условия опыта исключали диффузионное и кинетическое размывание фронта адсорбтива в колонке, то полученные изотермы находятся в удовлетворительном согласии с

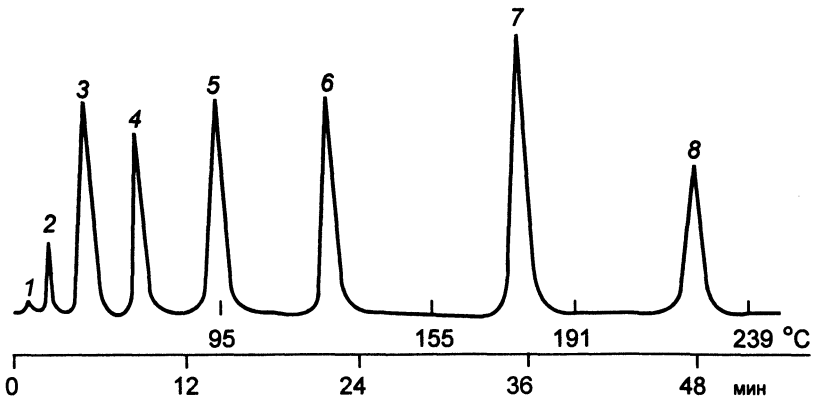


Рис. 3.13. Пример хроматограммы для разделения смеси низкокипящих газов на колонке с цеолитом CaA с программированным изменением температуры [8].
1 — H_2; *2* — O_2; *3* — N_2; *4* — CH_4; *5* — CO; *6* — C_2H_6; *7* — CO_2; *8* — C_2H_4.

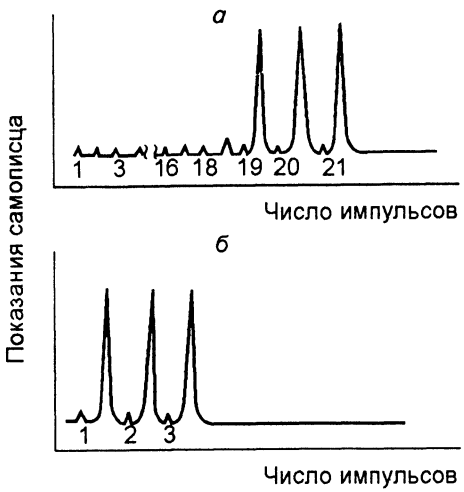


Рис. 3.14. Проявительная хроматограмма хемосорбции кислорода при 25 °С на катализаторе Ni/Al_2O_3 (*а*) и на носителе Al_2O_3 (*б*).

измеряемыми статическими методами. Импульсный метод широко применяется для аналитических целей. Если вводимая доза представлят собой смесь различных веществ, то их вымывание после адсорбции в колонке происходит в порядке возрастания их адсорбируемости. Первым выходит наименее удерживаемый компонент и выписывается соответствующий пик, затем следующий по прочности его связи с адсорбентом и так далее. В результате вся смесь оказывается представленной совокупностью пиков, положение которых на хроматограмме определяется химической природой компонентов, а их количество в смеси пропорционально площади пиков (рис. 3.13).

В работе [6] использован другой вариант импульсного метода для изучения хемосорбции кислорода на нанесенных металлах, особенностью которой является быстрота и необратимость процесса адсорбции. В этом случае хемосорбированная порция адсорбата прочно связывается с металлом и не десорбируется при последующем прохождении через колонку газа-носителя. Опыт состоит в последовательном впуске в газ-носитель строго отмеренных небольших порций кислорода. До тех пор, пока образец загруженного металла еще способен хемосорбировать кислород, на выходе детектор не регистрирует его наличие в газе-носителе. Только после того, как произойдет адсорбционное насыщение образца, кислород начнет проходить через колонку и появится на выходе (рис. 3.14, *а*). Полная величина адсорбции равна сумме всех введенных импульсов до появления адсорбтива на выходе. Адсорбция кислорода на носителе обратима, поэтому пик появляется уже после введения первой его порции (рис. 3.14, *б*). Метод использован для оценки дисперсности нанесенных металлических катализаторов (см. гл. 8).

3.3.5. Хроматографическая импульсная установка для изучения хемосорбции кислорода на металлах

Схема установки представлена на рис. 3.15 [6]. Установка состоит из системы очистки газов, дозирующего устройства, адсорберов с катализатором и измерительной части: катарометра *13* и пленочного расходомера *14*.

Для повышения производительности установка имеет три адсорбера *10*. Манипулирование кранами *11* позволяет вести одновременное восстановление и тренировку трех образцов и поочередное измерение адсорбции кислорода на каждом из них.

В качестве газа-носителя и газа-тренажера использовался гелий. После очистки от кислорода на хромоникелевом катализаторе (колонка *7*) и осушки молекулярными ситами (колонка *6*) гелий проходил по параллельной схеме через три адсорбера с образцами,

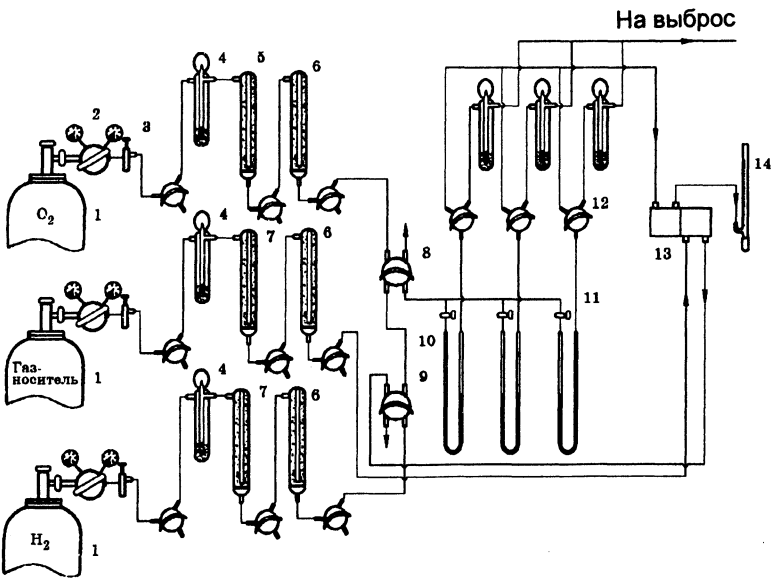


Рис. 3.15. Импульсная хроматографическая установка для измерения хемосорбции кислорода.

1 — баллоны с газами; *2* — редукторы; *3* — вентили тонкой регулировки; *4* — реометры; *5—7* — очистка газов; *8* — кран-дозатор; *9* — четырехходовой кран; *10* — адсорберы с катализатором; *11* — краны, перекрывающие адсорберы; *12* — трехходовые краны; *13* — катарометр; *14* — пленочный расходомер.

измерительную ячейку катарометра *13* и расходомер *14*. Адсорбер представлял собой U-образную трубку из нержавеющей стали с внутренним диаметром 4 мм. Параллельно гелий пропускался через сравнительную ячейку катарометра. Кислород после очистки от водорода в колонке *5* с платиновым катализатором и осушки в колонке *6* выходил в атмосферу или направлялся через кран-дозатор *8*. Чистота газов контролировалась масс-спектрометрически. Дозирующий объем петли крана-дозатора составлял 0,155 мл.

Перед началом измерений катализаторы восстанавливали в токе очищенного и осушенного в колонках *7* и *6* водорода, который подавался со скоростью 2—3 л/ч при температуре 300—500 °С (в зависимости от природы металла) в течение 30—40 ч, а затем продували при этой же температуре гелием 15—20 мин, охлаждали при комнатной температуре 40—45 мин в токе гелия. Затем проводили адсорбцию порциями кислорода поочередно на каждом образце. Средняя затрата времени на весь опыт с тремя образцами составляла около 7 ч, что намного меньше, чем в статических адсорбционных установках.

3.3.6. Общая оценка динамических методов

Динамические (хроматографические) методы оказались очень удобными для изучения адсорбционных свойств катализаторов и адсорбентов. Они обладают рядом преимуществ по сравнению с классическими статическими методами: не требуют вакуумной аппаратуры, просты в монтаже, позволяют избавиться от ртути и, что наиболее важно, легко поддаются автоматизации, что в значительной степени определяет их высокую производительность. Однако они не столь универсальны, как статические методы, так как некоторые задачи изучения адсорбции не могут быть решены с их помощью так полно, как в последних. Кроме того, они, как всякие динамические методы, требуют контроля за установлением сорбционного равновесия. Поэтому сочетание их со статическими методами, особенно на стадии отработки новых методик, весьма полезно.

3.4. Методы измерения теплот адсорбции

Теплоты адсорбции могут быть определены в основном двумя способами: вычислением из температурной зависимости адсорбции (так называемые изостерическе теплоты) и прямым измерением в калориметрах (калориметрические теплоты).

3.4.1. Изостерические теплоты

Как мы говорили (гл. 2) изостерой адсорбции называется такая зависимость равновесного давления газа или пара от температуры, при которой количество адсорбированного вещества сохраняется постоянным.

Как известно из термодинамики, зависимость давления от температуры при равновесных фазовых переходах выражается уравнением Клаузиуса — Клапейрона

$$\frac{d\ln P}{d(1/T)} = -\frac{Q}{R}, \tag{3.7}$$

где Q — теплота фазового перехода.

Это же уравнение можно применить и при переходах адсорбтива из газовой (паровой) фазы в адсорбционную. Для этого удобно изостеры изобразить не в тех координатах, в которых мы их рассматривали (P, T), а в координатах $\ln P$, $1/T$. Тогда, если уравнение Клаузиуса—Клапейрона выполняется, получатся прямые линии, тангенс угла наклона которых равен Q/R (рис. 3.16). Отметим, что необязательно иметь экспериментальную зависимость P от T при постоянном a; получить ее прямо в опыте является трудной задачей, для этого существуют установки со специальными устройствами для поддержания постоянной величины адсорбции. Достаточно иметь семейство изотерм или семейство изобар и

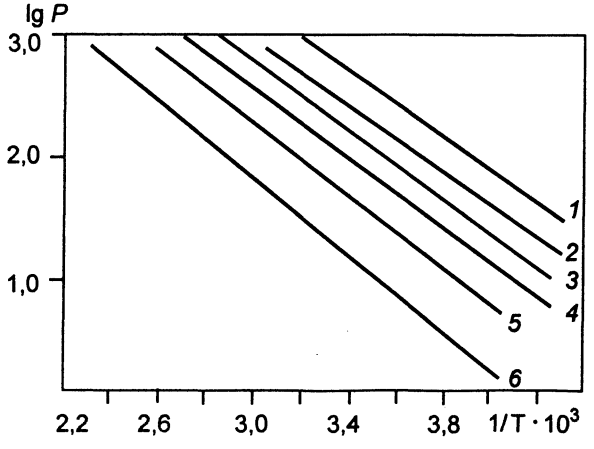


Рис. 3.16. Изостеры адсорбции аммиака на угле [9].
Прямые *1—6* соответствуют убывающим величинам адсорбции.

по ним построить семейство изостер в указанных здесь координатах.

Если наклон всех изостер постоянен, то это означает, что в использованном интервале величин a теплоты адсорбции не зависят от степени заполнения поверхности. Чаще встречаются случаи, когда на графике получают веер не параллельных, а слегка расходящихся прямых, как на рис. 3.16.

Необходимо также иметь в виду, что, строго говоря, уравнение Клаузиуса — Клапейрона пригодно лишь для идеальных систем, т.е. для идеальных газов. Поэтому в применении к реальным системам оно может давать искаженные результаты, однако во многих случаях достаточные для оценок. При необходимости иметь точные данные о теплотах адсорбции предпочтительнее прибегать к прямым их экспериментальным измерениям.

3.4.2. Калориметрические теплоты

Экспериментальное измерение теплот адсорбции может быть осуществлено в калориметрах разного типа.

Изотермические калориметры. В приборах этого типа обычно используют фазовые переходы, которые, как известно, происходят при постоянной температуре. Примером может служить широко применяемый ледяной калориметр. Количество выделившегося при адсорбции тепла вычисляют по массе растаявшего льда и его теплоте плавления. Однако определить количество растаявшего льда взвешиванием в условиях калориметрического опыта довольно трудно, поэтому для этой цели используют изменение объема в системе вода — лед при фазовом переходе.

Недостаток этих калориметров — ограниченность опытов лишь определенными температурами (лед 0 °С, фенол 40 °С, дифениловый эфир 26,5 °С и т.д.).

Адиабатические калориметры. В них теплообмен с внешней средой сведен к мимимуму, что достигается хорошей теплоизоляцией. Выделяющаяся при адсорбции теплота нагревает калориметрическую гильзу и помещенную в нее ампулу с адсорбентом. Теплота

$$Q = \Delta TC, \qquad (3.8)$$

где ΔT — подъем температуры в адсорбционном опыте, C — теплоемкость всей калориметрической системы. Ее определяют калибровкой, сообщая прибору точно определенное количество тепла и наблюдая за подъемом температуры. Обычно используют нагрев ка-

лориметра электрическим нагревателем; количество отданного им тепла определяют по силе J и напряжению V тока и по времени τ его пропускания:

$$Q = 0{,}24JV\tau. \qquad (3.9)$$

Надо сказать, что полной теплоизоляции от внешней среды добиться очень трудно, поэтому пренебрежение теплообменом в адиабатических (как и в изотермических) калориметрах приводит к ошибкам в определении теплоты, особенно при ее измерении в длительных процессах, как это часто бывает в адсорбционных опытах. Введение же поправки на теплообмен также не просто из-за его изменения во времени.

Рассмотрим график изменения температуры гильзы в адиабатическом калориметре (рис. 3.17, *а*). Предположим, что температура внешней среды t_c постоянна (верхняя штриховая линия), а начальная температура гильзы $t_г$ (точка *А*) меньше t_c. Тогда до впуска газа в адсорбционную ампулу температура будет постепенно повышаться за счет теплообмена со средой (кривая *АБ*, которая в первом приближении может быть аппроксимирована прямой). Резкий подъем температуры в главном периоде (кривая *БВ*) обусловлен выделением тепла в адсорбционном процессе, начавшемся в точке *Б*. После окончания адсорбции температура гильзы будет продолжать подниматься за счет теплообмена с внешней средой, но крутизна кривой будет значительно меньше, чем в начальном периоде из-за того, что разность температур Δt_2 меньше, чем Δt_1. Разность температур в главном периоде Δt , подставляемую в формулу (3.8), получают экстраполяцией кривых начального и конечного периода и проведением ординаты через среднюю точку на отрезке *БВ*. Такой способ определения Δt улучшает точность измерения теплот по сравнению с простым отсчетом разности температур в точках *Б* и *В*. Однако из-за сложного и быстро меняющегося теплообмена с внешней средой в главном периоде и этот способ неидеален.

Калориметр с постоянным теплообменом описан в работе [10]. В этом калориметре гильзу заключают в оболочку (или даже несколько оболочек), снабженную электрическими нагревателями, температура которой, благодаря применению дифференциальной схемы и ряда реле, автоматически следует за температурой гильзы, сохраняя все время заранее заданную разность температур Δt_1 (рис. 3.17, *б*). Благодаря этому теплообмен от гильзы к оболочке, играющей здесь роль внешней среды, сохраняется постоянным и повышение температуры гильзы в главном периоде Δt удается измерить с большей точностью.

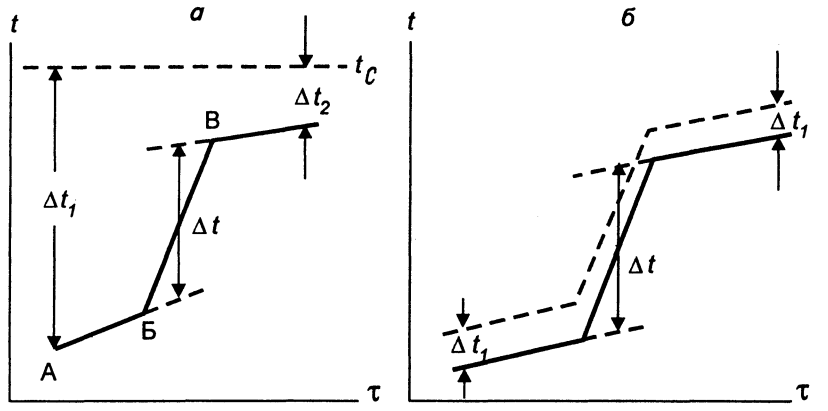


Рис. 3.17. Схема изменения температуры гильзы во времени в адиабатическом калориметре (*а*) и в калориметре с постоянным теплообменом (*б*).

Недостаток калориметра с постоянным теплообменом (как и адиабатического калориметра) заключается в том, что температура ампулы при измерении каждой точки изменяется, следовательно, об изотерме в этом случае можно говорить лишь в приближенном смысле.

Компенсационный калориметр. В работе [10] описан также калориметр, который лишен этого недостатка. Гильза в нем имеет два нагревателя — мощный и слабый. Мощный нагреватель грубо доводит температуру гильзы до желаемой, слабый — поддерживает ее постоянной с помощью реле с очень высокой точностью (до 10^{-4} °С). Если в результате адсорбции происходит выделение тепла, то слабый нагреватель автоматически выключается как раз на столько времени, сколько необходимо, чтобы температура осталась на заданном уровне, а точнее, слегка начала снижаться. В этом случае снова включается нагреватель. Эти включения — выключения происходят многократно. Интервалы выключения нагревателя автоматически замеряются и суммируются. Зная силу тока J и его напряжение V в нагревателе, а также суммарное время его выключения $\Delta\tau$, вычисляют по закону Джоуля по формуле (3.9) количество выделившегося тепла.

Разработан также высокотемпературный компенсационный калориметр, работающий по этому принципу, но имеющий дифференциальную схему [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Карнаухов А.П.** // Кинетика и катализ. — 1962. — Т. 3. — С. 583.
2. **Киселев А.В.** Поверхностные явления. Адсорбция // Курс физической химии. Ред. Я.И. Герасимов. — М.: Химия, 1969. — С. 435.
3. **Аристов Б.Г., Давыдов В.Я., Карнаухов А.П, Киселев А.В.** // Журн. физ. химии. — 1962. — Т. 36. — С. 2757.
4. **Беринг Б.П., Дубинин М.М., Жуковская Е.Г. и др.** // Журн. физ. химии. — 1957. — Т. 31. — С. 712.
5. **Nelson F.M., Eggertsen F.T.** // Anal. Chem. — 1958. — Vol. 30. — P. 1387.
6. **Карнаухов А.П., Буянова Н.Е.** // Физико-химическое применение хроматографии. Ред. К.И. Сакодынский. — М.: Химия, 1973. — С. 187.
7. **Буянова Н.Е., Карнаухов А.П., Алабужев Ю.А.** Определение удельной поверхности дисперсных и пористых материалов. — Новосибирск: Институт катализа, 1977. — 74 с.
8. **Киселев А.В., Яшин Я.И.** Газо-адсорбционная хроматография. — М.: Наука, 1967. — 256 с.
9. **Брунауер С.** Адсорбция газов и паров. — М.: Издатинлит, 1948. — С. 41.
10. **Киселев А.В., Киселев В.Ф., Микос-Авгуль Н.Н. и др.** // Новые методы физико-химических исследований поверхностных явлений. — М.: Изд-во АН СССР, 1950. — С. 68.
11. **Карнаухов А.П., Кривоусов М.И., Муттик Г.Г., Панкратьев Ю.Д.** // Кинетика и катализ. — 1968. — Т. 9. — С. 1369.

СПИСОК ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Дэшман С. Научные основы вакуумной техники. — М.: Издатинлит, 1950. — 695 с.
Мак-Нейр Г., Боннели Э. Введение в газовую хроматографию. — М.: Мир, 1970. — 277 с.
Сарахов А.И. Весы в физико-химических исследованиях. — М.: Наука, 1968. — 229 с.
Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. — М.: Изд-во МГУ, 1973. — 447 с.; 1990. — 316 с.

Глава 4

УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ ГЕНРИ, ЛЕНГМЮРА И ФРЕЙНДЛИХА

4.1. Несколько слов о философии познания. Явление и его модель

Описанными в предыдущей главе методами получают экспериментальные зависимости величин адсорбции или теплот адсорбции от различных условий. При этом имеются в виду не только условия внешней среды (давление, температура), но и изменения самой адсорбционной системы в течение адсорбционного процесса, а именно, постепенное заполнение свободных мест на поверхности или постепенное заполнение пор адсорбатом, приводящее к блокированию поверхности и, в конце концов, прекращению дальнейшего процесса, даже если условия продолжают изменяться.

Полученный экспериментальный материал имеет огромную ценность, он представляет собой объективные факты, составляющие основу всякой науки, ее фундамент. Однако сам по себе, без осмысления связей в наблюдаемых явлениях, без раскрытия закономерностей, он может стать мертвым капиталом. Истинная цель науки состоит в том, чтобы раскрыть законы, управляющие тем, что слепо зафиксировали приборы, ибо это открывает возможность предсказать то, что непосредственно не наблюдалось, и обратить найденные закономерности на пользу человеку, обществу, найдя оптимальное решение. Иначе говоря, нужно умело распорядиться добытым богатством.

Однако найденные связи могут иметь внешний феноменологический характер, они могут быть облечены даже в форму простых или сложных математических уравнений или разного рода кривых. Высшая цель фундаментальной науки состоит в ясном понимании **причин** найденных закономерностей, т.е. проникновении в мотивацию поведения материального мира. Только тогда, когда ученый постоянно задает себе детский вопрос "почему?" и пытается ответить на него, можно надеяться, что он доберется до истоков изучаемого явления.

Всем известно, что реальные явления, в том числе и явление адсорбции, сложны и многогранны. На них оказывают влияние самые различные факторы, одни из них сильное, другие слабое. Полное описание явления включало бы детальное описание всех его сторон, выяснение всех без исключения связей, важных и второсте-

пенных. Такое описание практически невозможно. Поэтому прибегают к умышленному упрощению явления, выделению главных, наиболее важных его черт и игнорированию второстепенных. Создают, как говорят, модель явления, которая отражает только главные его особенности и поэтому проще, чем само явление. Этот общий для науки методологический подход позволяет выделить основные закономерности и получить их математическое описание. Развитие науки состоит в том, что первоначальные простые модели по мере ее прогресса постепенно усложняются, т.е. заменяются все более сложными моделями, в которых учитываются не только главные, но и второстепенные характеристики явления, процесса. Описание явления становится все более сложным, все более точным. Как подчеркнул Ленин, этот процесс познания, приближения к истине бесконечен в силу бесконечно сложного строения материи.

Все сказанное относится в полной мере и к явлению адсорбции. Это явление происходит в реальных сложных системах, имеющих неоднородную в геометрическом и энергетическом смысле поверхность. Попадающие на поверхность молекулы подвержены воздействию определенных сил, различных для разных систем. Кроме того, сближаясь, молекулы взаимодействуют друг с другом. Характер их взаимодействия с твердым телом и с соседями различен для молекул разной природы и меняется с изменением внешних условий. По мере увеличения концентрации молекул на поверхности или в порах это взаимодействие также становится иным. Наличие адсорбированных молекул изменяет и свойства самого твердого тела: механические, электрические, химические и иные. Это перечисление можно было бы продолжать, конкретизируя его и находя все новые, хотя, быть может, и все более слабые связи явления с различными факторами. Ниже мы последовательно рассмотрим теоретическое описание адсорбции, начиная с простых моделей и постепенно переходя ко все более сложным, но более точным. Эта последовательность, как правило, соответствует хронологическому развитию этой области науки. Каждая конкретная модель характеризуется введением упрощающих допущений, которые в последующих моделях полностью или частично снимаются.

4.2. Уравнение изотермы адсорбции Генри

Если рассматривать динамическую картину адсорбции [1], то ее величина будет тем больше, чем больше число ударов молекул газа о поверхность (т.е. чем больше давление газа) и чем больше время

пребывания молекулы на поверхности от момента удара до момента ее перехода обратно в газовую фазу. Поэтому, по де Буру, величина адсорбции

$$a = n\tau, \tag{4.1}$$

где n — среднее число молекул, ударяющихся о поверхность в единицу времени, τ — среднее время пребывания молекул на поверхности. В этой формуле предполагается, что каждый удар молекулы сопровождается задержкой ее на поверхности, независимо от того, есть уже на ней другие молекулы или нет. В действительности, молекула, ударившаяся в уже занятое место, может отразиться обратно в газовую фазу или задержаться, но, как будет видно далее (см. гл. 5), время ее удержания будет иным. Учет этих обстоятельств потребовал бы введения зависимости от занятости поверхности, т.е. доли ее покрытия ранее адсорбированными молекулами. Поэтому первое упрощающее положение рассматриваемой модели состоит в том, что любая соударяющаяся с поверхностью молекула адсорбируется на ней независимо от наличия на поверхности других молекул. Очевидно что это предположение близко соответствует случаю очень малых концентраций адсорбированных молекул, когда, действительно, почти каждая молекула попадает на свободное место и вероятность ее попадания на занятое ничтожно мала.

Конечно, время пребывания молекулы на поверхности должно зависеть от энергии адсорбции. Молекулы, попавшие на места, где эта энергия больше, будут дольше удерживаться на поверхности, дольше дожидаясь своего "часа", когда флуктуации поверхностной энергии вытолкнут ее обратно в газовую фазу. Учет энергетической неоднородности, однако намного усложнил бы описание адсорбции. Поэтому второе упрощающее предположение состоит в допущении однородности поверхности.

Согласно кинетической теории газов

$$n = \frac{NP}{\sqrt{2\pi MRT}}, \tag{4.2}$$

где N — число Авогадро, P — давление газа, M — молекулярная масса, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура. С другой стороны,

$$\tau = Ce^{\frac{Q}{RT}}, \tag{4.3}$$

здесь C — коэффициент пропорциональности, Q — теплота адсорбции. Подставляя в (4.1), получаем

$$a = \frac{NP}{\sqrt{2\pi MRT}} Ce^{\frac{Q}{RT}}. \qquad (4.4)$$

Все члены этого уравнения, кроме P, при данной температуре, согласно допущениям, постоянны. Поэтому их можно объединить в константу K:

$$a = KP. \qquad (4.5)$$

Это и есть уравнение изотермы адсорбции Генри. Оно означает, что в этой идеальной модели величина адсорбции прямо пропорциональна давлению пара или газа. Это название данная зависимость получила по аналогии с известным в физической химии законом Генри, согласно которому объем газа, растворенного в твердом теле или жидкости, пропорционален его давлению.

Итак, по принятым допущениям, изотерма Генри должна описывать экспериментальные данные, полученные при малых заполнениях на однородных поверхностях.

Первое допущение, как было сказано, оправдывается при изучении адсорбции при очень малых давлениях. Что касается второго, то адсорбцию практически всегда измеряют на неоднородных поверхностях. Однако адсорбция при очень малых давлениях отвечает очень малым степеням покрытия. Это означает, что все зависит от того, насколько неоднородна не вся поверхность, а только малая ее доля, покрывамая при малых давлениях. Поэтому в литературе можно найти достаточно примеров того и другого рода.

На рис. 4.1 изображены изотермы адсорбции аргона при трех разных температурах на силикагеле [2]. Как видим, экспериментальные данные хорошо отвечают прямолинейной зависимости. Две из трех показанных на рис. 4.2 изотерм адсорбции диоксида углерода на двух разных образцах не подчиняются уравнению Генри. По-видимому, уже в том узком интервале заполнений, который имелся в этих двух слу-

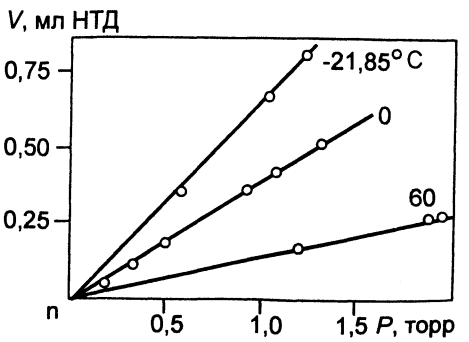


Рис. 4.1. Изотермы адсорбции аргона на силикагеле при трех разных температурах.

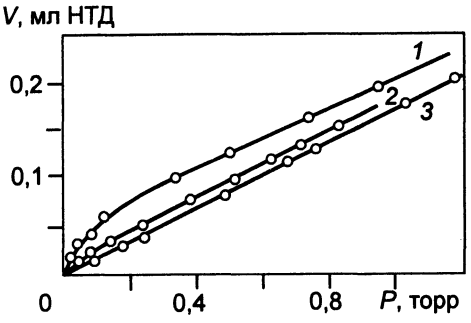


Рис. 4.2. Изотермы адсорбции диоксида углерода на трех разных образцах силикагеля при 0 °С [2].

чаях, поверхность оказалась неоднородной, а для третьего образца — однородной.

В заключение отметим, что константа K уравнения Генри (тангенс угла наклона прямой) зависит от температуры и энергии взаимодействия адсорбат — адсорбент, как это видно из уравнения (4.4). Чем меньше температура и чем больше взаимодействие адсорбированных молекул с поверхностью адсорбента, тем больше K, тем круче изотерма адсорбции.

4.3. Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра

Конечно, предположение, что молекулы адсорбируются с одинаковой вероятностью на любых участках поверхности, в том числе и уже занятых ранее — слишком грубое допущение, пригодное лишь для очень малых степеней покрытия.

Можно сделать другое предположение, состоящее в том, что адсорбция происходит лишь на свободных участках поверхности и что любое попадание молекул на уже занятые места не приводит к акту адсорбции. Это предположение равносильно постулату мономолекулярной адсорбции и оно действительно выполняется, как мы говорили ранее, в случае химической адсорбции, однако при физической адсорбции дело обстоит сложнее и об этом будет сказано в следующей главе.

Другое допущение, принятое при выводе уравнения изотермы Генри, об однородности поверхности, т.е. равноценности всех ее участков, сохраним неизменным. И, наконец, третье допущение в рассматриваемой новой модели состоит в отсутствии взаимодействия адсорбированных молекул, т.е. будем считать, что время пребывания молекулы на поверхности не зависит то того, в какое место она ударилась — в непосредственной близости от другой молекулы или на большом от нее расстоянии. Все эти допущения были приняты Ленгмюром [3] при выводе изотермы адсорбции, сделанном им в 1918 г.

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра можно вывести различными способами. Сам Ленгмюр вывел его, рассматривая зависимость скоростей адсорбции и десорбции от степени покрытия поверхности и считая, что при равновесии обе скорости становятся одинаковыми. Термодинамический вывод этого уравнения был дан Фольмером, а статистический — Фаулером.

Простейший вывод уравнения Ленгмюра, данный Киселевым [4], основан на рассмотрении химического (в случае хемосорбции) или квазихимического (в случае физической адсорбции) равновесия молекула газа + свободное место $\rightleftarrows$ адсорбированная молекула.

Для обычного выражения константы равновесия через концентрации участников рассматриваемого процесса необходимо условиться о способах их выражения. Концентрация адсорбированных молекул может быть выражена не только числом адсорбированных молекул на 1 м^2 поверхности, но и в относительных единицах через долю занятой поверхности (степень заполнения поверхности) θ. Тогда, в тех же единицах, концентрация свободных мест $1-\theta$. Концентрация молекул газа (в молях на миллилитр) может быть заменена* пропорциональной ей величиной давления P. Итак, константа равновесия

$$K = \frac{\theta}{P(1-\theta)}. \tag{4.6}$$

Решение этого уравнения относительно θ приводит к выражению

$$\theta = \frac{KP}{1+KP}. \tag{4.7}$$

Если a, как и раньше, есть величина адсорбции, а a_m — величина адсорбции, соответствующая полному заполнению поверхности, то степень заполнения

$$\theta = \frac{a}{a_m}, \tag{4.8}$$

т.е.

$$\theta = \frac{a}{a_m} = \frac{KP}{1+KP}, \tag{4.9}$$

* Такая свобода в выборе единиц рассматриваемых концентраций обусловлена тем, что соответствующие константы пропорциональности могут быть объединены с константой равновесия, что и сделано в уравнении (4.6).

отсюда

$$a = \frac{a_m KP}{1+KP}. \qquad (4.10)$$

В такой форме уравнение Ленгмюра широко известно. Оно содержит две константы: a_m, кратко называемая емкостью монослоя, и K — константа, зависящая от энергии адсорбции и температуры.

Итак, уравнение Ленгмюра — уравнение монослойной адсорбции на однородной поверхности в отсутствие сил притяжения между молекулами адсорбата.

Посмотрим, какую форму примет уравнение при крайних значениях поверхностной концентрации адсорбированного вещества.

В области малых концентраций, т.е. при малых давлениях, $KP \ll 1$. Тогда можно пренебречь величиной KP по сравнению с единицей в знаменателе уравнения и

$$a \approx a_m KP. \qquad (4.11)$$

Пропорциональность адсорбции давлению газа соответствует закону Генри, как и должно быть в области малых поверхностных концентраций (рис. 4.3, участок *1* изотермы адсорбции).

В области больших концентраций, т.е. при больших давлениях, $KP \gg 1$ и единицей в знаменателе можно пренебречь:

$$a \approx a_m, \qquad (4.12)$$

т.е. величина адсорбции стремится к пределу, при котором она уже практически не зависит от давления (участок *3* изотермы адсорбции). В промежуточной области (участок *2*) зависимость адсорбции от давления описывается самим уравнением (4.10).

Таким образом, по модели Ленгмюра, вначале адсорбция растет пропорционально давлению газа, затем, по мере заполнения мест на поверхности, этот рост замедляется и, наконец, при достаточно высоких давлениях рост адсорбции практически прекращается, так как покрытие поверхности становится весьма близким к монослойному. Необходимо подчеркнуть, однако, что по этой модели завершение об-

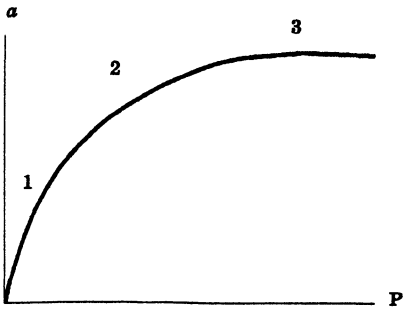


Рис. 4.3. Три участка изотермы адсорбции Ленгмюра.

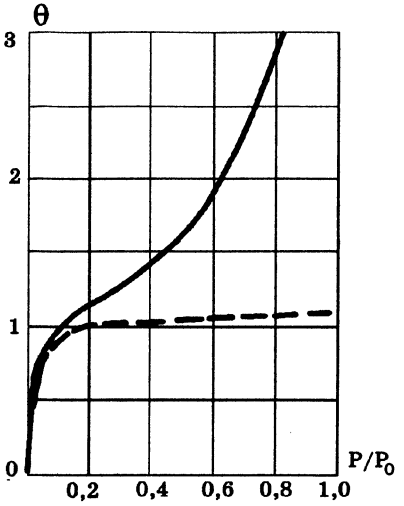


Рис. 4.4. Изотерма физической адсорбции бензола при 20 °С на графитированной саже (сплошная линия) и изотерма адсорбции, вычисленная по уравнению Ленгмюра (штриховая).

Расчет сделан по данным [4].

разования монослоя происходит лишь при бесконечно высоком давлении.

Форма изотермы адсорбции, предсказываемая уравнением Ленгмюра, экспериментально наблюдается в случае химической адсорбции на однородных поверхностях. Для физической адсорбции такое соответствие наблюдается только в начальной области изотермы (рис. 4.4). При больших заполнениях не получается предсказываемого теорией приближения к насыщению и изотерма продолжает подъем с ростом давления, причем она становится даже более крутой, что подробно будет рассматриваться в следующей главе.

Для удобной проверки приложимости уравнения Ленгмюра к экспериментальным данным преобразуем его в линейную форму. Разделим обе части уравнения (4.10) на P:

$$\frac{a}{P}=\frac{a_m K}{1+KP}. \tag{4.11}$$

Перевернем дроби по обе части равенства:

$$\frac{P}{a}=\frac{1+KP}{a_m K}=\frac{1}{a_m K}+\frac{1}{a_m}\cdot P. \tag{4.12}$$

Если по оси абсцисс откладывать P, а на оси ординат P/a, то в случае выполнимости уравнения Ленгмюра экспериментальные точки должны укладываться на прямую. Начальной ординатой будет $1/a_m K$, тангенсом угла наклона прямой $1/a_m$. Из того и другого легко вычислить обе константы a_m и K. Пример такого построения показан на рис. 4.5, где экспериментальные точки для адсорбции бензола на графитированной саже, в соответствии с вышесказанным, легли на прямую только в области малых давлений (до $P/P_0 = 0{,}1$).

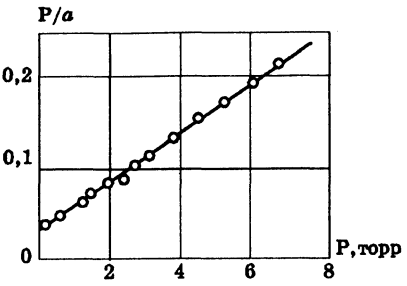


Рис. 4.5. Изотерма адсорбции бензола при 20 °С на графитированной саже (см. рис. 4.4) в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра.

Можно считать, что в этой области соответствие теории с экспериментом идеальное.

Действительно, адсорбция бензола на графитированной саже довольно хорошо соответствует допущениям, принятым при выводе уравнения Ленгмюра. Поверхность графитированной сажи можно считать однородной, слабое дисперсионное притяжение плоских молекул бензола компенсируется отталкиванием диполей CH и квадруполей этих молекул. Аналогичное построение, выполненное для хемосорбции водорода на двух образцах порошка меди, показано на рис. 4.6.

Можно привести, однако, немало примеров другого типа, когда уравнение Ленгмюра не выполняется. Объясняется это тем, что не оправдываются оба допущения теории об однородности поверхности и отсутствии взаимодействия молекул, особенно первое из них. Тот факт, что имеются случаи адсорбции на реальных неоднородных поверхностях, когда уравнение Ленгмюра все же удовлетворительно описывает экспериментальные данные, Брунауэр [6] объясняет тем, что в некотором интервале адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а только на части ее, именно на местах с примерно одинаковой теплотой адсорбции. Тогда в этом интервале уравнение Ленгмюра будет справедливо. После того, как эти места заполнены, начинает заполняться следующая серия мест с меньшей теплотой адсорбции. Поэтому для совокупности всех мест поверхности уравнение Ленгмюра может быть непригодно, а для части этих мест — справедливо. Отсюда, выполнимость его для разных

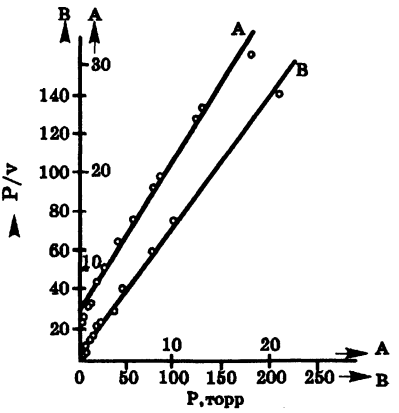


Рис. 4.6. Изотермы адсорбции водорода на двух образцах *A* и *B* порошка меди в координатах уравнения Ленгмюра.

адсорбентов зависит от соотношения участков с разной теплотой адсорбции.

Для описания адсорбции на неоднородных поверхностях в широком интервале заполнений Ленгмюр предложил более сложное уравнение, являющееся суммой частных уравнений приведенного выше типа:

$$a=\frac{a_1K_1P}{1+K_1P}+\frac{a_1K_2P}{1+K_2P}+...+\frac{a_nK_nP}{1+K_nP}, \qquad (4.13)$$

где $a_1 + a_2 + ... + a_n = a_m$, а константы K_1, K_2, ... K_n зависят от теплот адсорбции q_1, q_2, ... q_n, соответствующим различным участкам поверхности.

Вследствие большого числа констант это уравнение не может быть проверено количественно, однако качественно оно соответствует приведенному выше объяснению.

Так, на рис. 4.7 в координатах P, P/a линейной формы уравнения Ленгмюра изображены опытные данные по адсорбции хлора на силикагеле. Как видно, в большом интервале давлений уравнение Ленгмюра не выполняется, однако можно выделить отдельные участки, где получается прямолинейная зависимость и, следовательно, вся адсорбция формально описывается суммой частных уравнений. Впрочем, следует учесть, что невыполнимость этого уравнения могла быть обусловлена неравновесными величинами адсорбции (рост их значений с повышением температуры).

Следует сделать следующее замечание о применимости уравнения Ленгмюра для описания экспериментальных данных. Получение удовлетворительной прямой линии является необходимым, но недостаточным условием для вывода о применимости теории Ленгмюра. Могут быть случаи, когда прямолинейность получается, а константы a_m и K имеют неправдоподобные значения.

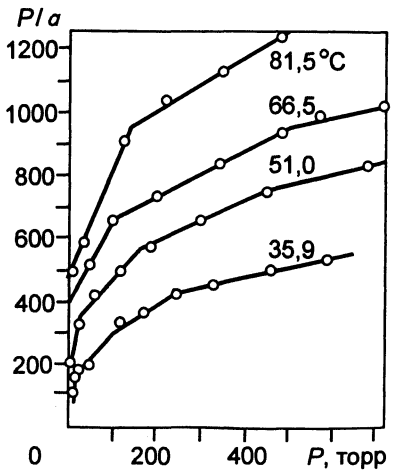


Рис. 4.7. Изотермы адсорбции хлора на силикагеле, построенные в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра [7].

Отрезки прямых линий соответствуют частным уравнениям Ленгмюра, каждое из которых имеет свои коэффициенты a_m и K.

Так, в опытах Ленгмюра по адсорбции азота, метана, аргона, кислорода, оксида и диоксида углерода на слюде и стекле экспериментальные данные, построенные на графиках в координатах линейной формы его уравнения, хорошо укладывались на прямые линии, однако, вычисленные величины a_m составляют от 3 до 86 % от величин, соответствующих геометрической поверхности. Это указывает на то, что эти адсорбенты, по-видимому, имели такое распределение участков поверхности, при котором в определенном интервале давлений происходит заполнение по закону Ленгмюра не всей, а только части поверхности.

Однако большей частью такая проверка правильности определения константы a_m не может быть сделана, так как обычно отсутствуют независимые данные о величине поверхности и, наоборот, целью анализа часто является определение a_m и соответвующей удельной поверхности.

Существует простой способ проверить, допущена ли ошибка в определении a_m. Дело в том, что величина a_m, связанная с общим числом доступных адсорбционных центров, должна быть независимой от температуры или может лишь ненамного изменяться с температурой. Поэтому, если изотермы, измеренные при различных температурах, дают резко различные значения a_m, то это свидетельствует о том, что оценка этой величины ненадежна. Так, Вилкинс, изучив адсорбцию азота, кислорода, аргона на платине при 77,3 и 194,5 °K, нашел значения a_m, отличающиеся в 100 раз. Во многих других случаях эта константа, вычисленная при разных температурах, оказалась близкой.

Уравнение Ленгмюра сыграло большую роль в развитии теории адсорбции как первое уравнение, основанное на простой, физически обоснованной модели процесса адсорбции. Оно и до сих пор часто применяется, особенно для описания закономерностей химической адсорбции.

4.4. Уравнение Фрейндлиха

Другой подход к описанию экспериментальных данных по адсорбции состоит не в применении определенной физически обоснованной модели, а в поисках более подходящего для данной опытной изотермы математического уравнения.

Одним из удачных эмпирических уравнений изотермы адсорбции оказалось уравнение Фрейндлиха [10]

$$a = KP^n. \qquad (4.14)$$

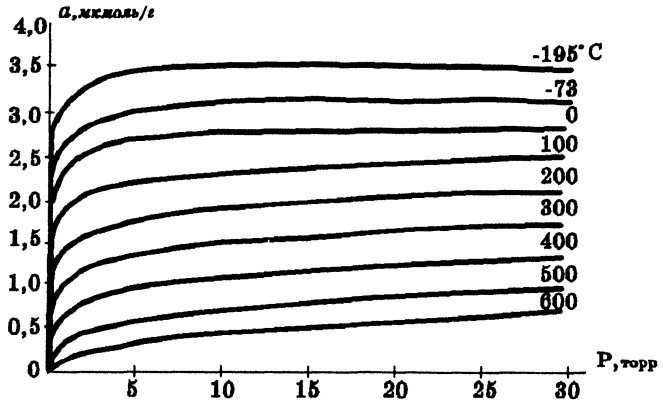


Рис. 4.8. Изотермы адсорбции водорода на порошке вольфрама [8].

Линейная форма этого уравнения получается при его логарифмировании:

$$\lg a = \lg K + n\lg P. \qquad (4.15)$$

Это дает возможность проверить применимость уравнения к экспериментальным данным, откладывая их на графике зависимости $\lg a$ от $\lg P$.

На рис. 4.8 показаны изотермы адсорбции водорода на порошке вольфрама. Внешне они напоминают изотермы Ленгмюра. Однако проверка показала, что уравнением Ленгмюра они не описываются.

Зато уравнение Фрейндлиха оказалось для них подходящим. Аналогичные результаты получены для адсорбции водорода на вольфрамовых пленках (рис. 4.9).

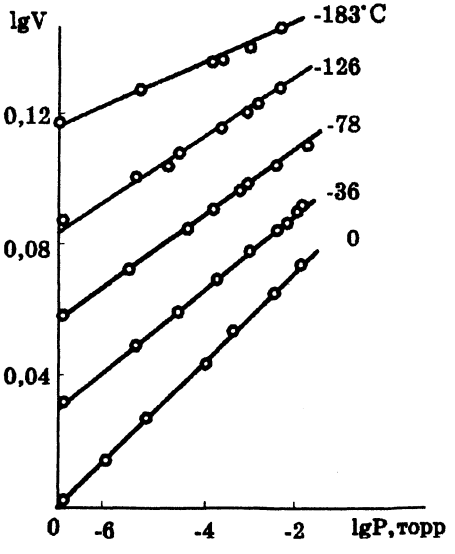


Рис. 4.9. Изотермы адсорбции водорода на вольфрамовых пленках, построенные в координатах линейной формы уравнения Фрейндлиха [9].

Зельдович [11] показал, что уравнение Фрейндлиха соответствует адсорбции на неоднородной поверхности с экспоненциальным распределением её величин по теплотам адсорбции Q. Это распределение выражается формулой

$$\frac{dA}{dQ} = \frac{1}{aRT} \exp \frac{Q_{min} - Q}{aRT}, \qquad (4.16)$$

где Q_{min} — минимальная теплота адсорбции, a — величина адсорбции в молях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Де Бур Я.** Динамический характер адсорбции. — М.: ИЛ, 1961. — 290 с.
2. **Kalberer W., Mark H.** // Z. phys. Chem. — 1928. — Bd. A139. — S. 151; **Kalberer W., Schuster C.** // Z. phys. Chem. — 1929. — Bd. A141. — S. 270.
3. **Langmuir I.** // J. Amer. Chem. Soc. — 1918. — Vol. 40. — P. 1361.
4. **Киселев А.В.** Поверхностные явления. Адсорбция // Курс физической химии. Ред. Я.И. Герасимов. — М.: Химия, 1969. — Т. 1. — С. 435.
5. **Ward A.F.H.** // Proc. Roy. Soc. — 1931. — Vol. A133. — P. 506.
6. **Брунауэр С.** Адсорбция газов и паров. — М.: Издатинлит, 1948. — 783 с.
7. **Reyerson L.H., Wishart A.W.** // J. Phys. Chem. — 1937. — Vol. 41. — P. 943.
8. **Frankenburg W.G.** // J. Amer. Chem. Soc. — 1944. — Vol. 66. — P. 1827.
9. **Trapnell B.M.W.** // Proc. Roy. Soc. — 1951. — Vol. A206. — P. 39.
10. **Freundlich H.** Kapillarchemie. — Leipzig, 1922. — 1181 p.
11. **Zeldowitsh I.B.** // J. Acta physicochim. URSS. — 1935. — Vol. 1. — P. 961.

СПИСОК ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Трепнел Б. Хемосорбция. — М.: Издатинлит, 1958. — 327 с.
Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. — М.: Химия, 1975. — 384 с.

Глава 5

ТЕОРИЯ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ. УРАВНЕНИЕ БЭТ

Долгое время считалось, что истинная адсорбция мономолекулярна и что во многих случаях она достаточно хорошо может быть описана уравнением Ленгмюра [1]. Поглощение сверх монослойного объяснялось процессом капиллярной конденсации (см. гл. 11), а также сорбцией в объеме или в приповерхностных слоях. Еще в 1944 г. между Ленгмюром и Гаркинсом шла дискуссия по этим вопросам.

5.1. Форма экспериментальных изотерм

Многочисленные экспериментальные данные по физической адсорбции указывают на то, что при повышении давления пара адсорбция не ограничивается одним слоем адсорбированных молекул, а продолжает расти, переходя в конце концов в объемную конденсацию, когда будет достигнуто давление, равное давлению насыщенного пара. При относительном давлении, близком к единице, число адсорбированных слоев становится очень большим.

Вместе с тем, при химической адсорбции, не осложненной побочными процессами, как правило, образуется лишь один адсорбированный слой.

Брунауэр и сотр. [2], обобщив экспериментальные данные, предложили классификацию изотерм адсорбции, основанную на анализе их формы. Ими выделено пять типов изотерм (рис. 5.1). Для первого типа рост величины физической адсорбции прекращается уже при малых или средних относительных давлениях, возрастание химической адсорбции обычно становится столь малым, что во многих случаях оно едва превышает ошибки экспериментальных измерений. Как будет показано в гл. 13, такая форма изотермы для обоих видов адсорбции имеет принципиально различную природу. Для физической адсорбции она обусловлена полным заполнением микропор и может соответствовать более чем монослойному покрытию; для химической адсорбции — завершением образования мо-

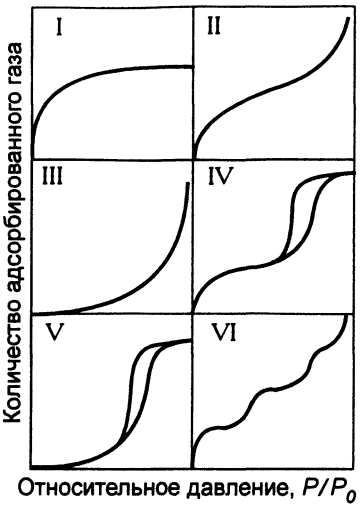


Рис. 5.1. Типы изотерм (I—V) по классификации Брунауэра и сотр. [2] и VI тип, включенный в классификацию Грегом и Сингом [3].

нослоя. II тип отвечает полимолекулярной адсорбции. При увеличении давления изотерма асимптотически приближается к прямой $P/P_0 = 1$. В начальной ее части изотерма имеет выпуклую форму, так как взаимодействие адсорбата с адсорбентом достаточно велико. Если энергия взаимодействия мала, то адсорбция на непористых адсорбентах описывается III типом изотермы вогнутой формы. IV и V типы аналогичны II и III типам по форме их начального участка, однако в средней части они имеют так называемый сорбционный гистерезис, нижняя ветвь которого соответствует величинам адсорбции, полученным при возрастании давления, верхняя ветвь — при уменьшении давления. Кроме того, при приближении прямой $P/P_0 = 1$ величина адсорбции перестает возрастать и изотерма подходит к этой прямой под некоторым конечным углом. Обе эти особенности обязаны наличию пор в адсорбенте (см. гл. 11).

В дополнение к этим пяти типам Грег и Синг [3] предложили выделить VI тип изотерм, имеющих ступенчатую форму. Они получаются обычно для непористых адсорбентов с однородной поверхностью.

5.2. Преимущественная форма изотерм физической адсорбции

При физической адсорбции на большей части адсорбентов наблюдают II и IV тип, для микропористых — I тип. На рис. 5.2 показаны изотермы адсорбции различных паров (азота, кислорода, аргона, монооксида и диоксида углерода, диоксида серы, бутана) на силикагеле при температурах, близких к температуре кипения этих адсорбтивов [4]. Видно, что почти все они имеют сигмоидную форму. Поскольку на них не показаны участки, близкие к давлению насыщенных паров, а также десорбционные ветви, форма этих изо-

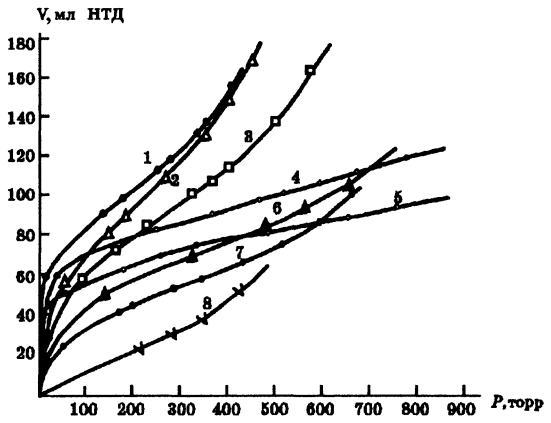


Рис. 5.2. Изотермы адсорбции азота (1,77 K), кислорода (2,90 K), аргона (3,90 K), монооксида (4,90 K) и диоксида (6,195 K) углерода, диоксида серы (7,273 K), бутана (8,273 K), азота (5,90 K) на силикагеле [4].

терм близка ко II типу указанной классификации. Так как адсорбент был безусловно пористым, то полные изотермы наверняка принадлежат к IV типу за исключением, может быть, изотермы адсорбции бутана, которая линейна в начальной части, т.е. представляет граничный случай между IV и V типами.

Как видим, после первоначального крутого подъема изотермы становятся более пологими, затем их крутизна снова возрастает. Уже на качественном уровне можно предполагать, что первоначальное уменьшение крутизны связано с уменьшением числа свободных мест на поверхности (что соответствует модели Ленгмюра), а последующее ее возрастание обязано все увеличивающейся адсорбции во втором и последующем слоях.

В гл. 2 было указано, что основным видом при физической адсорбции является дисперсионное взаимодействие. Логично считать, что это взаимодействие возникает не только между частицами адсорбента и молекулами адсорбата, но и между налетающими из паровой фазы молекулами адсорбтива и ранее адсорбированными молекулами. Действительно, нет никаких препятствий тому, чтобы изменение электронной плотности в этих налетающих молекулах синхронизировалось бы с изменением электронной плотности в уже адсорбированных молекулах, если это ведет к выигрышу энергии. В таком случае возникает связь между молекулами первого слоя и молекулами, которые попали на них и, таким образом, начнут фор-

мировать второй адсорбционный слой*. Это же рассуждение правомочно для третьего и последующих слоев. Нет никаких препятствий и к возникновению как ориентационного (в случае, когда молекулы полярны), так и индукционного (в случае наведения заряда в приближающейся к адсорбированным слоям молекуле) взаимодействий. Таким образом, уже из рассмотрения природы адсорбционных сил при физической адсорбции ясно, что образование второго и последующих слоев вполне вероятно.

5.3. Модель адсорбции БЭТ

Теория полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ) является дальнейшим развитием теории адсорбции Ленгмюра. Она снимает ограничение Ленгмюра об адсорбции исключительно на свободных местах поверхности, а допускает возможность физической адсорбции во втором и последующих слоях. Остальные допущения теории Ленгмюра — однородность поверхности и отсутствие взаимодействия адсорбированных молекул вдоль поверхности — оставлены в силе. Конечно, до некоторой степени противоестественно пренебрегать взаимодействием адсорбированных молекул вдоль поверхности и в то же время учитывать их взаимодействие перпендикулярно поверхности. Однако роль перпендикулярных взаимодействий, несомненно, больше. При столкновении молекул паровой фазы с адсорбированным слоем они вступают в непосредственный контакт с ним; на поверхности же вероятность того, что адсорбированные молекулы находятся в контакте друг с другом гораздо меньше, особенно при малых и средних степенях покрытия. Только при высоких заполнениях вклад продольных взаимодействий становится соизмеримым со вкладом перпендикулярных и, вероятно, именно поэтому теория БЭТ хуже описывает экспериментальные данные при высоких относительных давлениях. Правильнее всего было бы учитывать те и другие взаимодействия. Однако при этом описание адсорбции сильно усложнилось бы. Поэтому авторы учитывают только перпендикулярные взаимодействия и пренебрегают продольными.

Но учет всего набора перпендикулярных взаимодействий не может быть сделан в простой теории. Во второй главе уже было сказано, что явление физической адсорбции аналогично явлению

* Следует, однако, заметить, что энергия адсорбции на незанятых местах больше, чем энергия адсорбции на первом слое. В соответствии с этим, время пребывания молекул во втором слое и, следовательно, величина адсорбции меньше, чем в первом. Подробнее об этом см. в разд. 6.1.

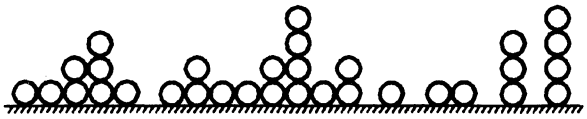


Рис. 5.3. Модель БЭТ физической адсорбции на открытой поверхности твердого тела.

конденсации пара, но в то же время отличается от него в соответствии с тем, что при адсорбции молекула взаимодействует не с такими же по природе молекулами жидкости, а с частицами поверхности твердого тела, и что выигрываемая при этом энергия чаще всего больше, чем теплота конденсации. Поэтому теплота адсорбции в первом слое больше, чем во втором, во втором больше, чем в третьем, в третьем больше, чем в четвертом, и т.д. Иначе говоря, теплоты адсорбции проходят практически непрерывный ряд значений* от теплоты адсорбции в первом слое Q_1 до некоторой теплоты Q_n в намного удаленных от поверхности слоях, причем Q_n должна быть очень близка к теплоте конденсации Q_L, поскольку состояние адсорбата в них близко к состоянию жидкости в условиях уже минимального влияния силового поля твердого тела в этих удаленных слоях. Таким образом, теплота адсорбции в разных слоях лежит между двумя крайними значениями Q_1 и Q_L.

Учесть в теории все это разнообразие теплот не представляется возможным. Упрощающее допущение теории БЭТ состоит в том, что в ней учтены только оба крайних значения теплоты в первом и последнем слое. Допускается, что только в первом слое теплота адсорбции имеет отличное от других слоев значение. Во всех остальных слоях она одинакова и равна теплоте конденсации.

Модель адсорбции, на которой основан вывод уравнения БЭТ, видна на рис. 5.3, на котором схематически показан разрез адсорбционных слоев при каком-либо определенном давлении в определенный момент установившегося подвижного равновесия.

Согласно этой модели процесс адсорбции состоит не в поочередном заполнении адсорбционных слоев, а в одновременной адсорбции на поверхности твердого тела и на ранее адсорбированных молекулах первого, второго, третьего или других слоев, причем только для первого слоя среднее время пребывания молекул в

* Широкая вариация теплот адсорбции даже на однородной поверхности обусловлена еще и тем, что при попадании молекулы на не полностью сформировавшийся слой ее ближайшие взаимодействия будут иметь место с различным числом молекул в зависимости от структуры группы ранее адсорбированных молекул, куда она попала.

нем является отличным и бóльшим, чем для молекул в других слоях, где оно одинаково для любого слоя. На поверхности, таким образом, образуются вертикальные комплексы, состоящие из одной, двух, трех и т.д. молекул и, кроме того, имеются свободные места. При увеличении давления доля низших комплексов (и свободных мест) уменьшается, доля высших — возрастает.

5.4. Вывод уравнения БЭТ

Сравнительно простой вывод уравнения БЭТ дан А.В.Киселевым [5] на основе рассмотрения квазихимического равновесия паровой фазы с поверхностью и с комплексами молекул любого порядка. Ниже приводится схема этого вывода.

Совокупность равновесий и соответствующих констант равновесий может быть записана следующим рядом (K_1, K_2, K_n — константы адсорбционного равновесия, K_L — константа равновесия жидкость — пар):

пар + свободная поверхность	$\rightleftarrows$	единичный адсорбционный комплекс, K_1
пар + единичный адсорбционный комплекс	$\rightleftarrows$	двойной адсорбционный комплекс, K_2
пар + двойной адсорбционный комплекс	$\rightleftarrows$	тройной адсорбционный комплекс, K_3
.....		
пар + n-й адсорбционный комплекс	$\rightleftarrows$	$(n+1)$-й адсорбционный комплекс, K_{n+1}

На большом удалении от поверхности:

пар + n_{L-1}-й адсорбционный комплекс	$\rightleftarrows$	n_L-й — адсорбционный комплекс, K_L.

Для первой строчки константа равновесия K_1 (как и при выводе уравнения Ленгмюра, см. гл. 4) выражается в зависимости от давления P, от доли свободной поверхности θ_0 и от степени заполнения θ_1 единичными адсорбционными комплексами

$$K_1 = \frac{\theta_1}{P\theta_0} = g_1 e^{\frac{Q_1}{RT}}. \qquad (5.1)$$

В правой части этого уравнения показана зависимость константы равновесия от теплоты адсорбции в первом слое и от температуры (g_1 — коэффициент пропорциональности). Константы остальных равновесий:

$$K_2 = \frac{\theta_2}{P\theta_1};\ K_3 = \frac{\theta_3}{P\theta_2};\ldots\ K_n = \frac{\theta_n}{P\theta_{n-1}};\ K_L = \frac{\theta_L}{P\theta_{L-1}}. \qquad (5.2)$$

Очевидно, что в последнем члене этого ряда $\theta_L \approx \theta_{L-1}$, поэтому

$$K_L \approx \frac{1}{P_0}. \qquad (5.3)$$

Для всех этих констант, по допущению,

$$K_2 = K_3 = \ldots K_n = K_L = g_L e^{\frac{Q_L}{RT}} = \frac{1}{P_0}. \qquad (5.4)$$

Сумма долей поверхности, покрытой разными комплексами, и доли свободной поверхности равна единице:

$$\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \ldots + \theta_n = 1, \qquad (5.5)$$

а величина адсорбции

$$a = a_m(\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \ldots + n\theta_n), \qquad (5.6)$$

где a_m — емкость монослоя. Для того, чтобы определить общую величину адсорбции, необходимо знать доли поверхности, занятые каждым комплексом. Они определяются из записанных выше уравнений (5.1), (5.2) и (5.3):

$$\theta_1 = K_1 P \theta_0, \qquad (5.7)$$

$$\theta_2 = K_2 P \theta_1 = K_2 P K_1 P \theta_0 = \frac{P}{P_0} K_1 P \theta_0, \qquad (5.8)$$

$$\theta_3 = K_3 P \theta_2 = \frac{P}{P_0}\frac{P}{P_0} P K_1 \theta_0 = \left(\frac{P}{P_0}\right)^2 K_1 P \theta_0, \qquad (5.9)$$

.....

$$\theta_n = K_n P \theta_{n-1} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{n-1} K_1 P \theta_0. \qquad (5.10)$$

Все эти доли можно теперь внести в сумму (5.6) и вынести за скобку постоянный множитель $K_1 P \theta_0$:

$$a = a_m K_1 P \theta_0 \left[1 + 2\frac{P}{P_0} + 3\left(\frac{P}{P_0}\right)^2 + \ldots + n\left(\frac{P}{P_0}\right)^{n-1}\right]. \qquad (5.11)$$

Для того, чтобы получить зависимость a от P/P_0, т.е. уравнение изотермы адсорбции, выражение (5.11) нужно преобразовать таким образом, чтобы, во-первых, представить θ_0 в функции от P/P_0 и, во-вторых, член в квадратных скобках, представляющий сумму бесконечного ряда слагаемых, выразить конечной функцией.

Для решения первой задачи воспользуемся выражением (5.5), вставив в него значения долей покрытий из уравнений (5.7)—(5.10).

$$\theta_0\left\{1 + K_1 P\left[1 + \frac{P}{P_0} + \left(\frac{P}{P_0}\right)^2 + \left(\frac{P}{P_0}\right)^3 + \ldots + \left(\frac{P}{P_0}\right)^n\right]\right\} = 1. \qquad (5.12)$$

Так как $P/P_0 < 1$, то выражение в квадратных скобках — сумма членов убывающей геометрической прогресии

$$1 + \frac{P}{P_0} + \left(\frac{P}{P_0}\right)^2 + \left(\frac{P}{P_0}\right)^3 + \ldots + \left(\frac{P}{P_0}\right)^n = \frac{1}{1 - \frac{P}{P_0}}. \qquad (5.13)$$

Таким образом, уравнение (5.12) можно представить в виде

$$\theta_0\left[1 + \frac{K_1 P}{1 - P/P_0}\right] = 1 \qquad (5.14)$$

и θ_0 в функции от P/P_0

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + \frac{K_1 P}{1 - P/P_0}} = \frac{1 - P/P_0}{1 - P/P_0 + K_1 P}. \qquad (5.15)$$

Учтем, что член в квадратных скобках в уравнении (5.11) является производной выражения (5.13)

$$1 + 2\frac{P}{P_0} + 3\left(\frac{P}{P_0}\right)^2 + \ldots + n\left(\frac{P}{P_0}\right)^n = \frac{1}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right)^2}. \qquad (5.16)$$

Подставим в уравнение (5.11) значение θ_0 из (5.15) и вместо члена в квадратных скобках выражение (5.16):

$$a = a_m K_1 P \frac{1-P/P_0}{1-P/P_0+K_1P} \cdot \frac{1}{(1-P/P_0)^2} = \frac{a_m K_1 P}{(1-P/P_0+K_1P)(1-P/P_0)}. \quad (5.17)$$

В этом уравнении давление выражено в абсолютных и относительных единицах. Переведем абсолютные единицы в относительные, воспользовавшись уравнением (5.3):

$$P = P_0 \frac{P}{P_0} = \frac{1}{K_L} \cdot \frac{P}{P_0}. \quad (5.18)$$

Подставим в (5.17) выражение (5.18):

$$a = \frac{a_m K_1/K_L \cdot P/P_0}{(1-P/P_0+K_1/K_L \cdot P/P_0)(1-P/P_0)}. \quad (5.19)$$

Отношение констант K_1/K_L обозначим константой C и вынесем в первом члене знаменателя за скобки:

$$a = \frac{a_m C \cdot P/P_0}{(1-P/P_0)[1+P/P_0(C-1)]}. \quad (5.20)$$

Это и есть уравнение БЭТ изотермы полимолекулярной адсорбции. При малых значениях P/P_0 ($P/P_0 \ll 1$) и при больших значениях C ($C \gg 1$) оно переходит в уравнение Ленгмюра

$$a = \frac{a_m C \cdot P/P_0}{1 + C \cdot P/P_0}. \quad (5.21)$$

Действительно, если экспериментальные данные описываются уравнением БЭТ, то в области малых давлений они описываются и уравнением Ленгмюра.

5.5. Константы уравнения БЭТ

Уравнение БЭТ содержит две константы C и a_m, определить которые можно, преобразовав его в линейную форму:

$$\frac{P/P_0}{a(1-P/P_0)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} \cdot P/P_0. \quad (5.22)$$

На оси ординат откладывают величину $\frac{P/P_0}{a\,(1-P/P_0)}$, а на оси абсцисс P/P_0. Если уравнение БЭТ выполняется, экспериментальные точки располагаются на прямой (рис. 5.4). Эта прямая отсекает на оси ординат отрезок $D = 1/a_m C$, а тангенс ее наклона равен $E = (C-1)/a_m C$.

Из величин D и E можно вычислить константы уравнения a_m и C. Константа a_m представляет емкость монослоя, выраженную в тех единицах, в которых на графике откладывались величины адсорбции. Наиболее удобно молярное выражение константы. Если число молей в монослое помножить на число Авогадро N_A, получим число молекул в монослое. Будучи помноженным на площадь, занимаемую каждой молекулой, оно дает величину поверхности A адсорбента

$$A = a_m N_A \varpi_m. \tag{5.23}$$

Своей широкой популярностью уравнение БЭТ обязано, в первую очередь, именно тому, что оно дало возможность сравнительно просто оценивать эту важную характеристику дисперсных тел.

Вторая константа, так называемая энергетическая константа уравнения БЭТ, представляет собой отношение констант равновесия в первом слое K_1 и при конденсации K_L (5.1), (5.4):

$$C = K_1/K_L = \frac{g_1 e^{\frac{Q_1}{RT}}}{g_L e^{\frac{Q_L}{RT}}} = \frac{g_1}{g_L} \cdot e^{\frac{Q_1 - Q_L}{RT}}. \tag{5.24}$$

Допуская, что отношение коэффициентов g_1/g_L близко к единице (в силу сходства процессов адсорбции и конденсации), авторы теории БЭТ получили приближенное значение константы C:

$$C \approx e^{\frac{Q_1 - Q_L}{RT}}, \tag{5.25}$$

где $Q_1 - Q_L$ чистая теплота

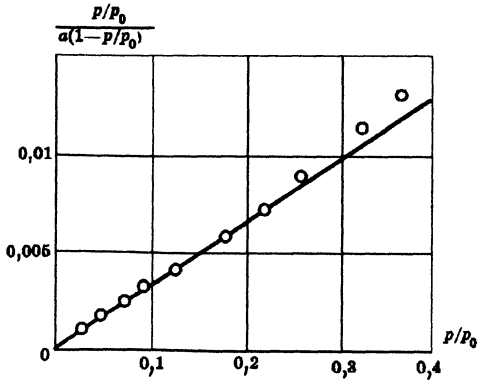


Рис. 5.4. Изотерма адсорбции паров бензола на графитированной саже, представленная в координатах уравнения БЭТ [5].

адсорбция, которая характеризует превышение теплоты адсорбции в первом слое над теплотой конденсации. Найдя по справочнику Q_L, легко вычислить Q_1. Не следует, однако, преувеличивать значение такой оценки, она является весьма грубой из-за приближений, принятых при выводе уравнения БЭТ. Кроме того, отсекаемый на оси ординат отрезок иногда бывает очень малым. Как следует из уравнения (5.22), это соответствует очень большим значениям a_m и C, либо, по крайней мере, одной из этих величин при не слишком малом значении другой. Так или иначе, но в данном случае величина этого отрезка определяется с большой погрешностью даже при не так уж большой ошибке измерения экспериментальных точек. Это означает, что при малых величинах D определение a_m и C (и, соответственно, удельной поверхности и теплоты адсорбции в первом слое) становится ненадежным. Если отрезка нет совсем, т.е. прямая переходит через начало координат, то

$$D = \frac{1}{a_m C} = 0. \tag{5.26}$$

Можно допустить, что в этом случае C — большая величина и тогда в выражении тангенса угла наклона прямой $E = (C-1)/a_m C$ можно пренебречь единицей в числителе, что приводит к выражению

$$E \approx \frac{1}{a_m}, \tag{5.27}$$

дающему возможность из одного угла наклона прямой приблизительно определить константу a_m и, значит, удельную поверхность. Это является основанием для так называемого одноточечного определения удельной поверхности, в котором одну экспериментальную точку соединяют прямой линией с началом координат и из ее наклона приблизительно определяют a_m. Очевидно, что в этом методе погрешность в определении a_m тем больше, чем больше прямая линия, проведенная через ряд экспериментальных точек, отклоняется от прямой, проведеной через одну точку и начало координат.

5.6. Выполнимость уравнения БЭТ

Приведем несколько примеров, иллюстрирующих выполнимость уравнения БЭТ. На рис. 4.4 в гл. 4 представлена изотерма адсорбции паров бензола на поверхности графитированной сажи, т.е. на достаточно однородной поверхности [5]. Полислойный характер физи-

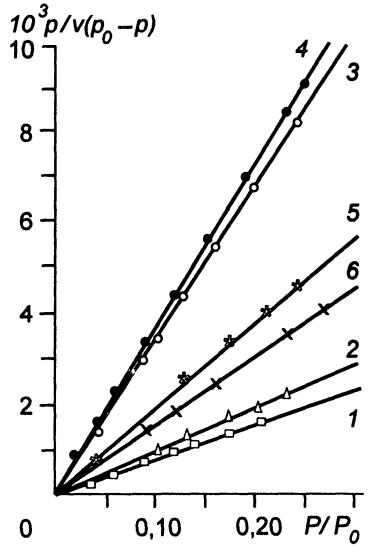


Рис. 5.5. Изотермы адсорбции азота при 90 К, представленные в координатах уравнения БЭТ для различных катализаторов и носителей.

1—3 — железные катализаторы различного приготовления; *4* — медный катализатор; *5* — гель оксида хрома; *6* — силикагель [4].

ческой адсорбции виден очень ясно. Из рис. 5.4 следует, что уравнение БЭТ для этой системы выполняется в интервале $P/P_0 = 0{,}02 \div 0{,}23$; прямая проходит почти через начало координат, иллюстрируя только что сказанное о ненадежности определения теплоты адсорбции первого слоя из константы C.

На рис. 5.5 и 5.6 представлены изотермы адсорбции в указанных координатах, полученные Эмметом и Брунауэром [4]. Как видим, и здесь получены хорошие прямые, хотя поверхность всех этих адсорбентов заведомо неоднородна.

Брунауэр считает, что уравнение БЭТ выполняется в интервале относительных давлений 0,05—0,35 и это можно видеть из приведенных рисунков. При меньших, чем 0,05, давлениях сказывается влияние химической и энергетической неоднородности поверхности, при давлениях $P/P_0 > 0{,}35$ уравнение не выполняется из-за пренебрежения продольными взаимодействиями адсорбированных молекул и из-за приближенности принятого при его выводе допущений $K_2 = K_3 = \ldots = K_L$ и $Q_2 = Q_3 = \ldots = Q_L$. Даже небольшая разница в энергии адсорбции во втором и последующих слоях существенно влияет на величины адсорбции из-за экспоненциальной зависимости, выраженной уравнениями типа (5.1)

Следует отметить, что интервал применимости уравнения БЭТ $P/P_0 = 0{,}05 \div 0{,}35$, определенный его авторами, не является универсальным для всех систем. Возможно, что эти пределы наиболее часто получались для систем, для которых константа C не слишком варьировала, например, для систем, изученных Эмметом и Брунауэром: азот, аргон и другие газы на силикагелях, алюмо- и хромогелях, промотированных железных катализаторах и некоторых других адсорбентах. Однако бывают случаи, когда уравнение полимолекулярной адсорбции выполняется до значительно меньших давле-

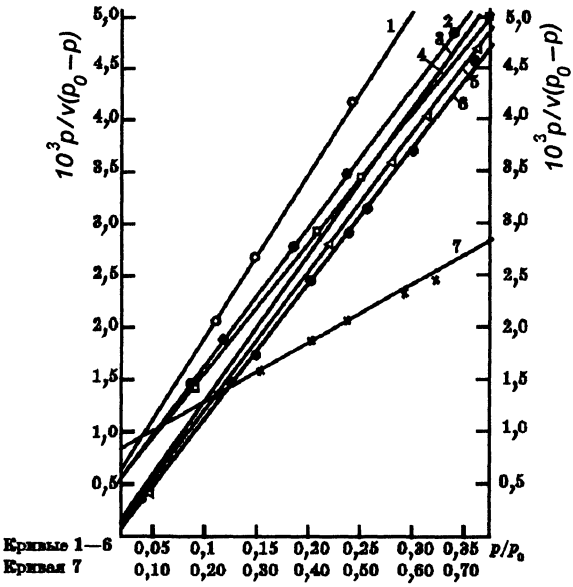


Рис. 5.6. Изотермы адсорбции различных газов на силикагеле, представленные в координатах уравнения БЭТ.

1 — CO_2 при 195 K; *2* — Ar при 90 K; *3* — N_2 при 90 K; *4* — O_2 при 90 K; *5* — CO при 90 K; *6* — N_2 при 77 K; *7* — C_4H_{10} при 273 K [4].

ний — до $P/P_0 = 0{,}1$ и меньше. Как правило, в этих случаях константа C велика. Это свидетельствует о том, что при большой энергии адсорбции преимущественное заполнение монослоя наступает при меньших P/P_0 и, следовательно, отклонения от этого уравнения начинаются раньше, а интервал применимости сдвигается в сторону меньших давлений. Так, для системы графитированная сажа — азот при 77 K уравнение БЭТ справедливо в интервале $P/P_0 = 0{,}0003 \div 0{,}1$, что соответствует $\theta = 0{,}5 \div 1{,}1$ [6]; для системы графитированная сажа — бензол при комнатной температуре оно справедливо в интервале $P/P_0 = 0{,}02 \div 0{,}22$, что соответствует $\theta = 0{,}7 \div 1{,}2$. Действительно, поверхность графитированной сажи состоит в основном из базисных плоскостей графита, атомы углерода на которой упакованы настолько плотно, что их суммарное ван-дер-ваальсово взаимодействие с адсорбированными молекулами азота или бензола является довольно сильным и заполнение поверхности происходит при относительно низких давлениях.

По этим причинам интервал применимости уравнения БЭТ правильнее оценивать не в единицах относительного давления, а степенью покрытия поверхности. Для этого надо относительные давления, соответствующие точкам отклонения от прямолинейного графика, сопоставить с изотермой адсорбции и соответствующие

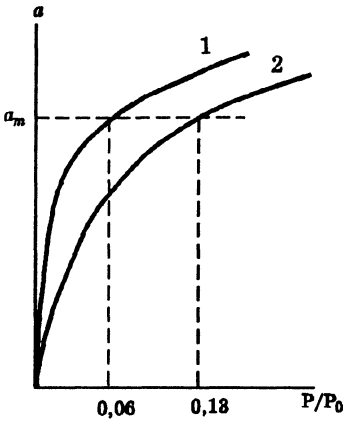


Рис. 5.7. Схематические изотермы адсорбции азота на двух образцах с резко различными энергиями адсорбции и константами C уравнения БЭТ.
$C = 225$, $(P/P_0)_m = 0{,}06$ (*1*); $C = 50$, $(P/P_0)_m = 0{,}13$ (*2*).

величины адсорбции сравнить с величиной емкости монослоя. Обычно уравнение БЭТ выполняется в интервале покрытий от 0,5 до 1,2.

Важно отметить, что крутизна изотермы адсорбции в определенных пределах мало влияет на точность определения a_m и A. На рис. 5.7 показаны две схематические изотермы адсорбции на образцах с равной удельной поверхностью, но с резко различными константами C. И в том и в другом случае a_m примерно равны, однако давление, при котором они достигаются, различно. Только для систем с малым значением константы C точность определения a_m по уравнению БЭТ может заметно снижаться, особенно в тех случаях, когда вклад взаимодействия молекул друг с другом становится относительно большим. Грег и Синг [3] считают, что оптимальное значение C для адсорбции азота лежит между 50 и 150.

Майер [7] обратил внимание на то, что из самого уравнения БЭТ можно получить зависимость давления, при котором достигается монослой $(P/P_0)_m$, от константы C. Если в это уравнение подставить вместо величины адсорбции a емкость монослоя a_m, то после преобразований получим

$$(P/P_0)_m = \frac{1}{1+\sqrt{C}}. \qquad (5.28)$$

Из уравнения (5.28) видно, что чем больше C, т.е. чем больше энергия адсорбции, тем при меньшем давлении образуется монослой*. Так, для $C = 1000$ монослой образуется при $P/P_0 \approx 0{,}03$, для $C = 100$ — при $P/P_0 \approx 0{,}1$, для $C = 10$ — при $P/P_0 \approx 0{,}24$. Для адсорбции азота при −196 °С на многих адсорбентах C близка к 100, следовательно, монослой образуется при относительном давлении, примерно рав-

* Точнее, количество адсорбата, соответствующее монослою, поскольку в модели БЭТ адсорбция при любом давлении происходит одновременно во многих слоях.

ном 0,1, а отклонения экспериментальных точек от прямолинейной зависимости на графике БЭТ начинаются при $P/P_0 = 0{,}3 \div 0{,}35$, что соответствует $\theta \approx 1{,}2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Langmuir I.** // J. Amer. Chem. Soc. — 1918. — Vol. 40. — P. 1361.
2. **Brunauer S., Deming L.S., Deming W.S.,Teller E.** // J. Amer. Chem. Soc. — 1940. — Vol. 62. — P. 1723.
3. **Грег С., Синг К.** Адсорбция, удельная поверхность, пористость. — 2-е изд. — М.: Мир, 1984. — 310 с.
4. **Брунауэр С.** Адсорбция газов и паров. — М.: ИЛ, 1948. — 781 с.
5. **Киселев А.В.** Поверхностные явления. Адсорбция // Курс физической химии. Ред. Я.И. Герасимов. — М.: Госхимиздат, 1963. — С. 435.
6. **Isirikyan A.A., Kiselev A.V.** // J. Phys. Chem. — 1961. — Vol. 65. — P. 601.
7. **Meyer L.** // Z. Phis. Chem., N.F. — 1958. — Vol. 16. — P. 391.

СПИСОК ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Ред. Б.Г. Линсен. — М.: Мир, 1973. — Гл. 2.
Джейкок М., Парфит Д. Химия поверхностей раздела фаз. — М.: Мир, 1984. — 269 с.
Адамсон А. Физическая химия поверхностей. — М.: Мир, 1979. — 568 с.

Глава 6

ТЕОРИЯ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ. АНАЛИЗ ДОПУЩЕНИЙ. УРАВНЕНИЕ АРАНОВИЧА

Надо сказать, что теория полимолекулярной адсорбции подверглась серьезной и многосторонней критике во многих работах. Большая часть критических замечаний относилась к тому, что, по существу, ни одно из перечисленных допущений теории не выполняется для реальных адсорбентов. Однако, как мы отметили в гл. 4, эту критику можно отнести к любой теории. Любая теоретическая модель упрощает сложное реальное явление, вводя соответствующие допущения. Необходим конкретный анализ того, насколько каждое из допущений обосновано, насколько оно удаляет нас от реального явления или процесса. Ниже будет дан такой анализ для рассматриваемой теории.

6.1. Влияние теплоты адсорбции во втором и последующих слоях

Начнем с наиболее простых для анализа третьего и четвертого допущений. Конечно, предположение о том, что уже при адсорбции во втором слое выделяется энергия, равная теплоте конденсации, весьма далеко от действительности. Так, теплота адсорбции азота на неграфитированной саже при завершении приблизительно монослойного покрытия на 30—50 % больше теплоты конденсации. Это допущение особенно уязвимо для модели БЭТ, по которой на поверхности могут образовываться перпендикулярные к ней ансамбли молекул, имеющие в основании всего одну или несколько молекул адсорбата. Хэлси [1] подробно рассмотрел этот вопрос и пришел к выводу, что предположение об адсорбции на одиночных и даже двух молекулах первого слоя с теплотой Q_L явно неправдоподобно, так как конденсация пара в жидкость происходит в условиях, когда попавшая из паровой фазы на поверхность жидкости молекула оказывается в поле сил, создаваемом многими молекулами. Необходимо наличие групп по крайней мере из трех или четы-

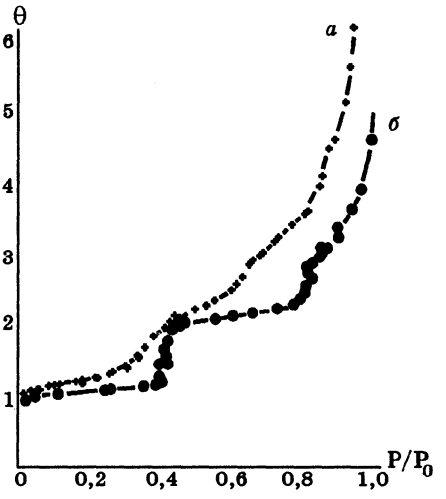


Рис. 6.1. Изотермы адсорбции аргона (*а*) и криптона (*б*) на графитированной саже, построенные в виде зависимости числа монослоев θ от относительного давления P/P_0 [2].

рех молекул в адсорбированном первом слое* для того, чтобы теплота Q_2 стала достаточно близкой к Q_L. Вероятность образования таких групп очень мала до тех пор, пока степень заполнения не станет близкой к единице. Поэтому изотермы адсорбции должны иметь ступенчатый характер: время жизни молекул на незанятых местах поверхности больше, чем на уже образовавшихся островках адсорбированных молекул, поскольку теплота адсорбции в первом случае больше, чем во втором. Грубо говоря, пока практически не завершится образование первого слоя, адсорбция во втором и последующих слоях гораздо менее вероятна. Если же этот вопрос рассматривать более детально, то четкость ступеней на изотермах и их переход в волнообразную форму зависит от трех факторов [2, 22]. Во-первых, от степени однородности поверхности. Изотермы адсорбции на неоднородных поверхностях не имеют ступеней, они всегда плавные; причина этого будет рассмотрена далее. Ступени появляются только на однородной поверхности (рис. 6.1). Во-вторых, от возможности двухмерного фазового перехода, определяемого соотношением температуры опыта и критической температуры двухмерного фазового перехода. Четкие ступени на изотерме адсорбции криптона (см. рис. 6.1) обусловлены его фазовым переходом в первом и втором слоях, поскольку температура опыта 77 К лежит ниже критической температуры его двумерного фазового перехода (около 100 К). В-третьих, от величины Q/RT (5.1). Размыванию ступеней способствует малая энергия вза-

* Это предположение Хелси было бы близко к действительности, если бы подложкой первого слоя были бы молекулы той же природы. Поскольку этой подложкой является твердое тело, в большинстве случаев имеющее большее, чем для жидкости силовое поле поверхности, теплота Q_2 даже на ансамблях из трех-четырех молекул должна отличаться от Q_L.

имодействия Q адсорбата с адсорбентом и высокая температура T, поскольку степень заполнения в каждом слое зависит от величины Q/RT. Двухмерный фазовый переход аргона невозможен, так как его критическая температура перехода около 70 К [22], однако волны на изотерме адсорбции (см. рис. 6.1) ясно видны из-за благоприятного соотношения величин в указанном уравнении. Это соотношение еще более благоприятно для криптона из-за большого значения Q. Поэтому, если бы даже для него не было фазового перехода, волны на изотерме его адсорбции были бы все равно более четки, чем для аргона.

Интересно, что плавные изотермы адсорбции на неоднородной поверхности лучше описываются уравнением БЭТ, чем на однородных поверхностях. Таким образом, адсорбция на реальных адсорбентах приводит к любопытной ситуации: в условиях, когда выполняется одно из допущений теории БЭТ (однородная поверхность), она оказывается плохо применимой и, наоборот, когда это допущение не выполняется, теория формально описывает экспериментальные данные. Это является, вероятно, следствием того, что реальные адсорбционные слои на неоднородной поверхности имеют строение, более близкое к принятому в модели БЭТ.

Но вернемся к допущению о теплотах адсорбции во втором и последующих слоях. Необходимо обратить внимание на то, что именно из-за невыполнимости этого допущения интервал, в котором уравнение БЭТ описывает экспериментальные данные, весьма узок и максимальное покрытие, соответствующее этому описанию, составляет 1,1—1,2 монослоя, т.е. вклад второго слоя в величину адсорбции в пределах выполнимости уравнения БЭТ сравнительно невелик. Это означает, что указанное допущение не вносит значительной погрешности в вычисление из него константы a_m, ради которого это уравнение так часто используется. Это наводит на мысль, что для вычисления a_m вполне достаточно использовать уравнение Ленгмюра, которое во многих случаях хорошо описывает физическую адсорбцию в пределах суммарного монослоя и которое, как было сказано, является частным случаем уравнения БЭТ. Однако исторически так сложилось, что широкой практике использования адсорбционных данных для определения удельной поверхности положило начало именно уравнение БЭТ, которое сейчас считается наиболее подходящим для этой цели. А для формального вывода этого уравнения, как мы видели, указанное допущение совершенно необходимо.

6.2. Блокирование поверхности адсорбционными слоями

Теперь сделаем анализ четвертого, неоговоренного авторами допущения, предполагающего постоянство адсобирующей поверхности в ходе адсорбции. Модель БЭТ, строго говоря, правомочна лишь для открытой плоской поверхности, т.е. для редко встречающейся ситуации. Правда, авторы этой теории вывели уравнение и для случая адсорбции, ограниченной двумя параллельными плоскостями (т.е. для модели щелевидной поры). Оно гораздо сложнее, содержит три константы и предусматривает скачкообразное прекращение дальнейшей адсорбции при смыкании адсорбционных слоев в щели. Более распространены адсорбенты, в порах которых происходит постепенное блокирование адсорбционными слоями поверхности твердого тела. Карнаухов и Киселев [4] показали, что, например, в глобулярных адсорбентах такое сокращение блокирующей поверхности довольно значительно для систем, состоящих из мелких (порядка 10 нм) плотно упакованных частиц (рис. 6.2). Для таких систем уже при малых, а тем более при больших относительных давлениях пара изотерма постепенно отклоняется вниз по сравнению с изотермой на открытой поверхности из-за того, что поверхность первого адсорбционного слоя меньше исходной поверхности, поверхность второго адсорбционного слоя меньше, чем поверхность

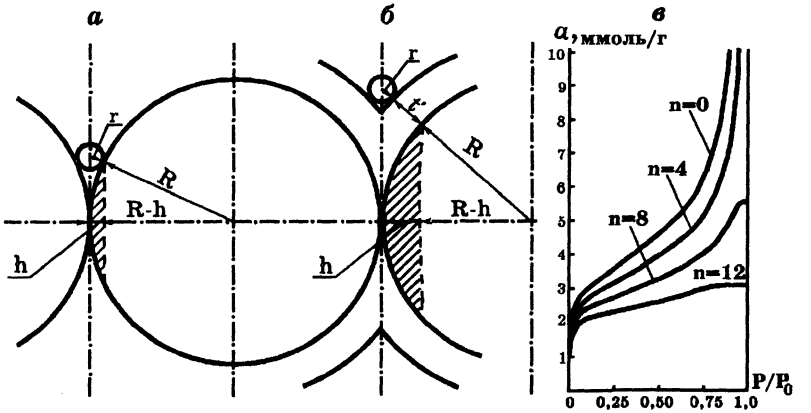


Рис. 6.2. Схема, показывающая блокированную поверхность глобул (заштриховано) для молекул радиуса r на исходном (*а*) и покрытом адсорбционной пленкой толщиной t' (*б*) образцах.

Рассчитаны изотермы адсорбции азота (*в*) для моделей адсорбента из сферических частиц кремнезема диаметром 10 нм и с различным числом касаний n [4].

первого, и т. д., причем этот эффект зависит от плотности упаковки глобул, выражаемой средним координационным числом n. При определенном относительном давлении, зависящем от структуры адсорбента, поры между частицами полностью заполняются адсорбатом и дальнейший рост адсорбции прекращается. Правда, в интервале применимости уравнения БЭТ этот эффект не столь значителен и ошибка в вычислении емкости монослоя a_m для тонкопористых глобулярных систем или систем с цилиндрическими или бутылкообразными порами малого размера не превышала 10–15 %. Для большинства же реальных пористых тел она еще меньше и во многих случаях ею можно пренебречь.

По-видимому, столь же закономерно для простой теории пренебрежение зависимостью толщины адсорбционной пленки от кривизны поверхности. В необходимых случаях влияние кривизны поверхности на адсорбцию может быть учтено по схеме расчета, предложенной де Буром и Брукгофом [5]. Для выпуклой поверхности, часто встречающейся в корпускулярных системах (см. гл. 9), толщина адсорбционной пленки меньше, чем для плоской поверхности, для вогнутой поверхности губчатых систем она, наоборот, больше.

6.3. Неоднородность поверхности реальных твердых тел

Прежде чем говорить о влиянии неоднородности поверхности на выполнимость уравнения БЭТ, рассмотрим фактические данные, свидетельствующие о неоднородности поверхности твердых тел, а также результаты теоретических расчетов, поясняющие эти данные.

Брунауэр [6] считает, что наиболее важным фактором, приводящим к неоднородности поверхности, является наличие в твердом теле тонких пор и узких трещин. Баррер [7] рассчитал, что при адсорбции молекулы в узкой щелевидной поре с параллельными стенками, ширина которой соизмерима с размером молекулы, должно выделиться вдвое больше теплоты, чем при адсорбции на гладкой поверхности. Поскольку степень покрытия экспоненциально зависит от теплоты адсорбции (5.1), то это означает, что величина адсорбции в таких узких порах сильно возрастает. Подобные расчеты, сделанные в [8]—[11] для разных моделей пор, привели к аналогичному выводу. Более подробно влияние размеров и формы пор на адсорбционный потенциал и форму изотерм адсорбции будет рассматриваться в гл. 13. Здесь же необходимо отметить, что указанные расчеты в основном относились к дисперсионной энергии

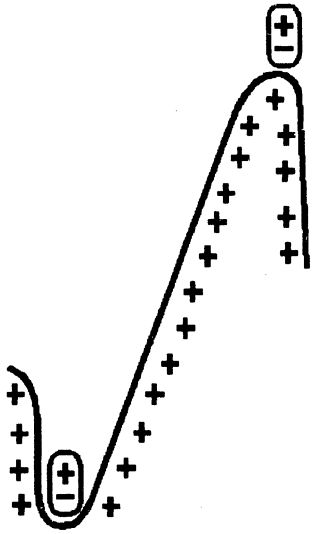


Рис. 6.3. Расположение дипольной молекулы в поре и на выступе поверхности твердого тела, если поверхность имеет положительный электрический заряд.

взаимодействия. Если главную роль играют электростатические силы, например, при адсорбции полярного адсорбтива на ионных кристаллах, то наиболее высоким адсорбционным потенциалом обладают пики, выступы и ребра [12]. Из рис. 6.3 видно, что при попадании дипольной молекулы в пору, поверхность которой имеет положительный электрический заряд, возникает момент сил и молекула поворачивается отрицательным концом к поверхности поры (притяжение), а ее положительный конец испытывает отталкивание. Таким образом, суммарное взаимодействие в этом случае ослаблено отталкиванием. При адсорбции дипольной молекулы на выступе отталкивание значительно меньше и, следовательно, энергия взаимодействия больше, чем в поре.

При адсорбции на кристаллических адсорбентах, как ясно из сказанного выше, места на ребрах, вершинах, у подножия ступеней и в углах энергетически неравноценны местам на плоских гранях (рис. 6.4). Свой вклад в энергетическую неоднородность кристаллических веществ вносят дефекты кристаллической решетки, трещины, неполностью закристаллизовавшиеся, и аморфные включения (рис. 6.5). Кроме того, надо иметь в виду, что даже для идеального кристалла имеет значение индекс грани. Баррер [7] считает, что теплота адсорбции на базисных плоскостях графита больше, чем на его боковых призматических гранях из-за разной плотности углеродных атомов на этих плоскостях. Имеет значение и природа атомов на различных гранях. Так, по данным Ленеля [13] для грани (100) хлористого цезия, содержащей только ионы цезия, теплота адсорбции аргона составляет 14,6 кДж/моль, а для грани (110), содержащей оба вида ионов, — 10,5 кДж/моль, т.е. в полтора раза меньше.

Надо сказать, что в кристаллических телах неоднородность поверхности, если пренебречь влиянием дефектов, имеет дискретный характер, т.е. для них можно выделить несколько участков с примерно одинаковыми теплотами адсорбции в каждом, но отличающимися для других участков. Такую поверхность называют гомота-

Рис. 6.4. Микрофотография поверхности массивной платины.

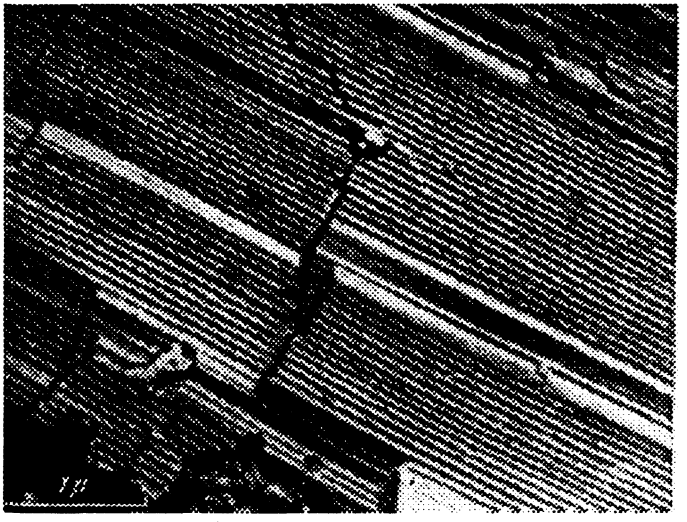


Рис. 6.5. Микрофотография анодной оксидной пленки алюминия.
Видны трещины и дефекты кристаллической решетки.

тической (от греческого "гомос" — равный, "татус" — расположение). В аморфных телах из-за беспорядочности расположения атомов или молекул неоднородность, как правило, имеет непрерывный характер, т.е. она более сильно выражена, чем в кристаллических структурах, что отражается в большей величине коэффициента шероховатости, представляющего собой отношение истинной поверхности частиц к их "сглаженной" поверхности, которую можно рассчитать из размера частиц, наблюдаемых в оптический или электронный микроскоп.

Таким образом, ясно, что по разным причинам поверхность реальных адсорбентов и катализаторов энергетически неоднородна [14]. Ситуация, однако, такова, что часто доля особенно "высокоэнергетических" участков сравнительно невелика, остальная поверхность, хотя также неоднородна, тем не менее различия в энергии адсорбции разных ее мест могут оказаться сравнимыми с точностью измерения теплот. Так, Баррер [7] нашел, что неоднородной в отношении адсорбции аргона является 1/6 часть поверхности сажи, т.е. до $\theta \approx 0{,}17$. Если мы вспомним, что уравнение БЭТ выполняется обычно начиная с $\theta \approx 0{,}5$, то в этом случае адсорбция в пределах его выполнимости происходит на примерно однородной поверхности. В других случаях, однако, интервал неоднородности может быть значительно более широким.

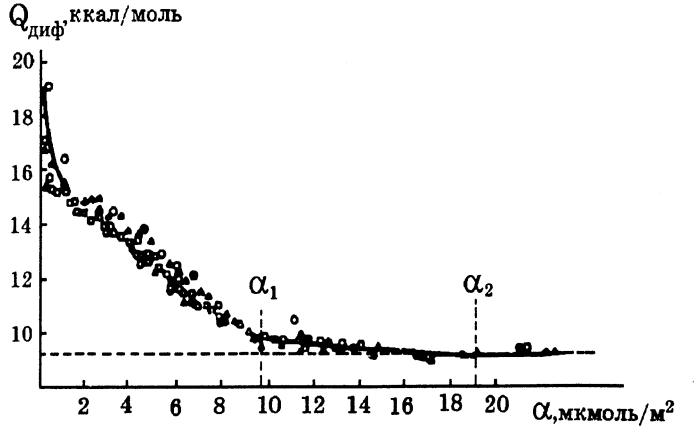


Рис. 6.6. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции метанола от абсолютных величин адсорбции для кварца (кружки) и двух образцов силикагеля (треугольники и квадраты). α_1 — монослойное; α_2 — двухслойное покрытие; штриховая линия — теплота конденсации [15].

Так, из рис. 6.6 видно, что теплоты адсорбции метилового спирта на кварце уменьшаются плавно вплоть до завершения монослоя. Из этого рисунка можно заключить, что кривые теплот адсорбции являются наиболее выразительной количественной характеристикой неоднородности поверхности. Однако нельзя не учитывать, что и взаимодействие молекул вносит свой вклад в энергетику адсорбции и, следовательно, возникает вопрос, насколько однозначна такая характеристика. На это можно ответить только тогда, когда разделены оба вклада в теплоту адсорбции.

Поэтому ниже мы рассмотрим ряд вопросов: а) как получают кривые теплот адсорбции; б) какова форма этих кривых на неоднородной поверхности и при взаимодействии молекул, а также случаи, когда на теплоты влияют одновременно оба фактора; в) каковы возможности разделения обоих вкладов.

6.4. Интегральные и дифференциальные теплоты адсорбции

Если проводятся измерения теплот адсорбции, то экспериментально это выполняется следующим образом. На образец с оттренированной поверхностью впускается адсорбтив и измеряется величина адсорбции и соответствующее ей количество выделившегося тепла. На графике (рис. 6.7, *а*) откладывают общее количество выделившегося тепла в зависимости от общего адсорбированного количества. Опыт ведут ступенчато. После первого впуска адсорбтива и установления равновесия получают первую точку кривой. Вторую точку можно получить двумя способами: либо прибавляя к a_1 величину адсорбции Δa и наблюдая выделившуюся прибавку тепла ΔQ, либо откачав адсорбент и проведя опыт заново, но уже с бóльшим адсорбированным количеством a_2 и большей выделившейся теплотой Q_2. Аналогично получают последующие точки. Соединяя экспериментальные точки плавной линией, получают кривые интегральных теплот адсорбции. Важно подчеркнуть, что каждая точка этой кривой включает в себя теплоты на всех уже заполненных участках адсорбента. Поэтому интегральная теплота, являясь суммарной характеристикой, не дает возможности проследить за изменением теплот на различных участках поверхности. В этом отношении лучше будет средняя в определенном интервале покрытий теплота адсорбции, которая получается делением ΔQ на Δa:

$$Q_{ср} = \frac{\Delta Q}{\Delta a}. \qquad (6.1)$$

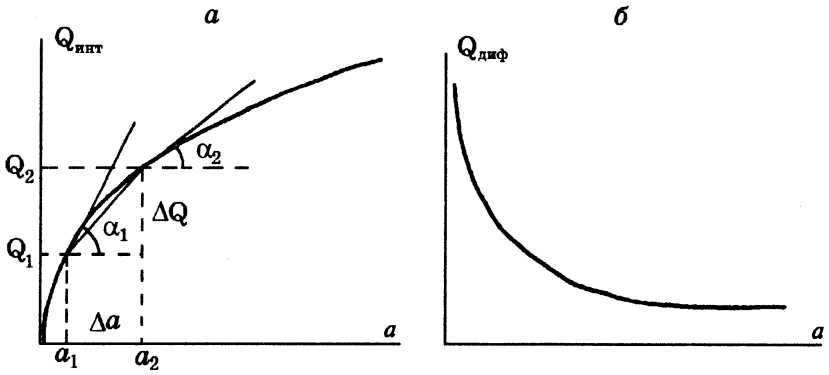


Рис. 6.7. Кривая интегральных (*а*) и дифференциальных (*б*) теплот адсорбции.

На графике она соответствует тангенсу угла наклона хорды кривой, соединяющей прямой линией крайние точки рассматриваемого интервала. Если интервалы изменения величины адсорбции делать все меньше, то средние теплоты будут все более приближаться к истинным, соответствующим данному адсорбированному количеству. В пределе, когда $\Delta a \to 0$, получим дифференциальную теплоту адсорбции:

$$Q_{диф} = \lim \frac{\Delta Q}{\Delta a} \text{ при } \Delta a \to 0. \qquad (6.2)$$

Таким образом, дифференциальные теплоты получают из интегральной кривой, проводя ее графическое дифференцирование, т.е. определяя тангенс угла наклона касательных к разным точкам кривой. На рис. 6.7, *б* изображена кривая дифференциальных теплот, полученная дифференцированием кривой, показанной на рис. 6.7, *а*. Дифференциальная теплота адсорбции представляет собой теплоту адсорбции при данном покрытии поверхности в расчете на единицу адсорбированного количества.

6.5. Влияние неоднородности поверхности и взаимодействия молекул на ней на вид теоретических кривых дифференциальных теплот адсорбции

Какой вид кривых дифференциальных теплот адсорбции можно ожидать при различном вкладе в теплоты неоднородности поверхности и взаимодействия молекул на ней? Рассмотрим вид ожидае-

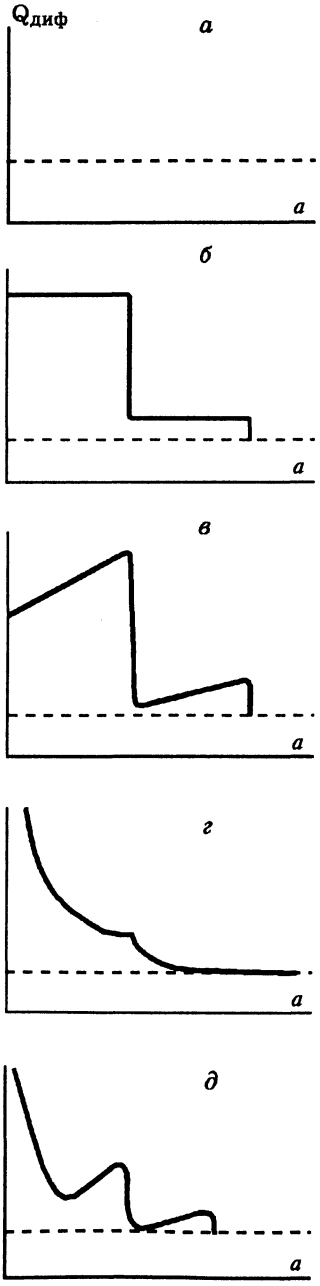


Рис. 6.8. Теоретически ожидаемые зависимости дифференциальных теплот адсорбции от степени заполнения поверхности для случаев конденсации пара (*а*); однородной поверхности без взаимодействия (*б*) и с взаимодействием (*в*) адсорбированных молекул; неоднородной поверхности без взаимодействия (*г*) и с взаимодействием (*д*) адсорбированных молекул.

мых теоретических кривых теплот для модели полимолекулярной адсорбции с последовательным заполнением адсорбционных слоев. Ясно, что в процессах конденсации пара (рис. 6.8, *а*), когда любая молекула, попадающая из паровой фазы на поверхность жидкости, всегда находится в постоянном поле ван-дер-ваальсовых сил, теплота конденсации не зависит от количества сконденсировавшегося пара. При адсорбции на однородной поверхности без взаимодействия молекул на ней (рис. 6.8, *б*) кривая дифференциальных теплот должна быть параллельной оси абсцисс и при заполнении монослоя резко спадать до теплоты адсорбции во втором слое. Как показывают экспериментальные данные [16], силовое поле твердого тела еще заметно влияет на энергию адсорбции во втором адсорбционном слое. Поэтому можно ожидать, что только после адсорбции примерно двух монослоев теплота должна приблизиться к теплоте конденсации пара.

При адсорбции на однородной поверхности с взаимодействием молекул (рис. 6.8, *в*) дифференциальная теплота должна вначале возрастать по мере того, как увеличивается число соседних молекул при увеличении их концентрации на поверхности. При достижении монослоя теплота падает до теплоты ад-

сорбции единичных молекул во втором слое с последующим ее возрастанием из-за взаимодействия молекул в этом слое. При адсорбции на неоднородной поверхности без взаимодействия молекул на ней (рис. 6.8, *г*) теплоты адсорбции должны плавно падать при заполнении первого и второго слоев в соответствии с энергетическим распределением мест на поверхности. Это падение для адсорбции во втором слое должно быть уже слабым из-за значительного экранирования поверхности. И, наконец, в последнем, наиболее близком к реальной ситуации случае адсорбции на неоднородной поверхности и с взаимодействием молекул на ней (рис. 6.8, *д*) можно было бы ожидать вначале падение теплот из-за влияния начальной неоднородности, особенно если она велика, а затем, по мере того, как взаимодействие будет вносить преобладающий вклад, кривая должна возрастать до окончания заполнения первого слоя, а затем падать с последующим небольшим возрастанием, соответствующем заполнению второго слоя.

6.6. Сопоставление теоретических и экспериментальных теплот адсорбции

Сопоставление теоретически ожидаемых и экспериментально измеренных кривых теплот адсорбции стало возможным лишь после того, как были созданы адсорбенты с практически однородной поверхностью и выделены системы с почти полным отсутствием взаимодействия адсорбированных молекул. Вероятно, первым адсорбентом с достаточной для адсорбционных измерений величиной однородной поверхности была графитированная сажа.

Как известно, сажа любого происхождения состоит из аморфных частиц шарообразной формы (см. гл. 9), состоящих преимущественно из углерода (рис. 9.5, *а*). Сопоставление истинной поверхности частиц, найденной адсорбционным методом, с видимой в электронный микроскоп поверхностью позволило заключить, что поверхность частиц шероховата. Коэффициент шероховатости, т.е. отношение истинной поверхности к видимой, для большинства саж варьирует в интервале 1—1,5 [17]. Более того, в некоторых типах саж частицы имеют внутреннюю пористость. Все это приводит к тому, что поверхность саж энергетически неоднородна. Однако прокаливание саж в вакууме до температур порядка 3000—3200 °С упорядочивает структуру частиц, превращает их из аморфных в кристаллические. При таких температурах шарообразные частицы превращаются в полиэдры с практически однородной поверхностью,

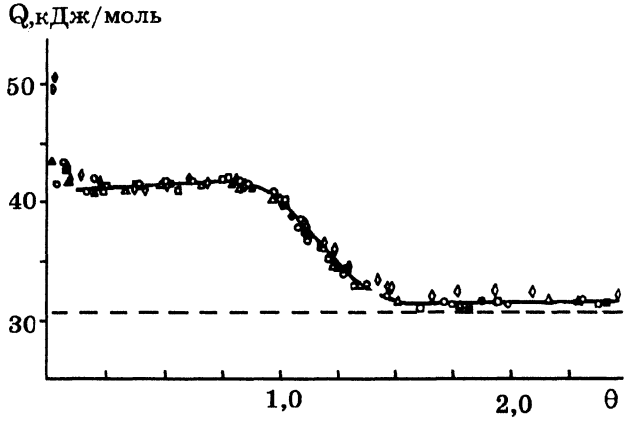


Рис. 6.9. Зависимость дифференциальных теплот адсорбции бензола на графитированной саже от степени заполнения поверхности [18].

Штриховая линия — теплота конденсации. Разные точки относятся к разным сортам графитированных саж.

состоящей из базисных граней графита (рис. 9.5, *б*, 9.6). Только наличие ребер и мест стыка частиц приводит к небольшой остаточной неоднородности. Однако доля неоднородной поверхности сравнительно невелика, она не превышает 10—15 %.

Результаты измерения изотерм и теплот адсорбции на графитированной саже оказались очень интересными. Благодаря им удалось проверить правильность высказанных выше предположений о форме кривых дифференциальных теплот адсорбции. На рис. 6.9 изображена кривая теплот адсорбции бензола на графитированной саже. Она близка к предполагаемой для случая адсорбции на однородной поверхности без взаимодействия молекул (см. рис. 6.8, *б*). Отсутствие взаимодействия молекул бензола друг с другом объяснено в [18] тем, что слабое дисперсионное притяжение дискообразных молекул при плоской их ориентации компенсируется слабым электростатическим отталкиванием диполей CH и квадруполей. Таким образом, эта система оказалась пока единственной моделью для случая однородной поверхности без взаимодействия адсорбированных на ней молекул.

Случай взаимодействия молекул на однородной поверхности изучен на примере адсорбции *н*-гексана на графитированной саже. На рис. 6.10 хорошо видно, как последовательное повышение тем-

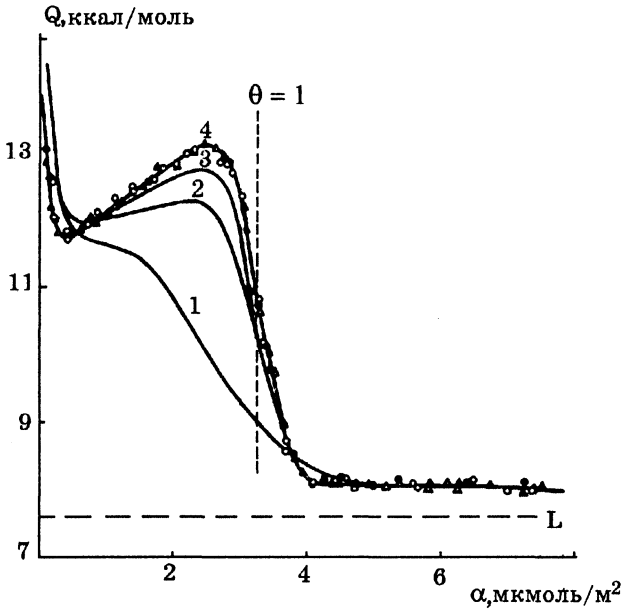


Рис. 6.10. Зависимость дифференциальных теплот адсорбции *н*-гексана на графитированной саже от степени заполнения поверхности [19].

Температуры графитизации (°С): *1* — 900, *2* — 1700; *3* — 2800; *4* — 3000. Штриховая линия — теплота конденсации *н*-гексана.

пературы графитизации приводит к изменению формы кривых теплот адсорбции, вызванному увеличением степени однородности поверхности сажи [19].

На конечной стадии графитизации, когда получена практически однородная поверхность, форма кривой очень характерна. Первоначальное небольшое снижение теплот объяснено влиянием остаточной неоднородности поверхности частиц сажи. Затем кривая почти прямолинейно возрастает из-за все увеличивающегося взаимодействия молекул *н*-гексана по мере увеличения их концентрации на поверхности. Это возрастание связано, в основном, с возрастанием доли сблизившихся молекул. Наконец, при завершении образования монослоя кривая круто падает до значения теплот, несколько превышающих теплоту конденсации *н*-гексана. На других образцах сажи ясно виден небольшой подъем кривой, свидетельствующий

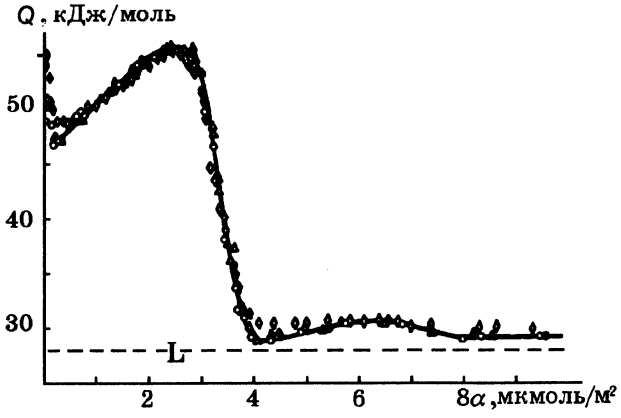


Рис. 6.11. Зависимость дифференциальных теплот адсорбции *н*-гексана на графитированной саже от степени заполнения поверхности.
Разные точки — разные типы саж [18].

о выделении теплоты взаимодействия во втором слое, после которого кривая уже близка к штриховой прямой, обозначающей теплоту конденсации (рис. 6.11). Как видим, форма кривой теплот для этого случая также близка к предполагаемой (см. рис. 6.8, *в*).

На том же рисунке 6.10 — кривая (*1*), относящаяся к адсорбции *н*-гексана на образце с низкой степенью графитизации, соответствует наиболее распространенному случаю взаимодействия молекул на неоднородной поверхности. Другой пример для адсорбции метилового спирта на кварце был показан на рис. 6.6. Действительно, как только что было сказано, адсорбированные молекулы гексана взаимодействуют друг с другом на поверхности графитированной сажи. С другой стороны, до полной графитизации эта поверхность, несомненно, была неоднородной и нет никаких оснований считать, что взаимодействие молекул на ней отсутствовало. Как видно из рис. 6.6 и 6.10, форма кривой далека от той, которую можно было ожидать для этой системы (см. рис. 6.8, *д*), и скорее ближе к форме кривой для случая адсорбции без взаимодействия молекул на неоднородной поверхности (см. рис. 6.8, *г*). Так как молекулы гексана все же фактически взаимодействуют друг с другом, то остается предположить, что это взаимодействие маскируется неоднородностью поверхности. Это легко показать для модельной системы, представляющей собой дискретный набор однородных участков, на каждом из которых теплота адсорбции постоянна,

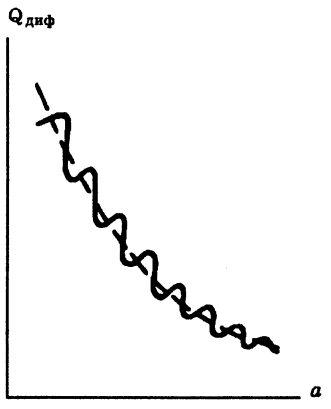


Рис. 6.12. Схематическая зависимость дифференциальных теплот адсорбции от степени заполнения поверхности для модельного адсорбента с дискретным набором однородных участков поверхности.

но отличается от теплот адсорбции на всех других участках (рис. 6.12). Естественно, что адсорбция начнется в первую очередь на участке с наибольшей теплотой адсорбции. Кривая теплот будет возрастать из-за выделения теплоты взаимодействия. После преимущественного заполнения поверхности этого участка теплота адсорбции снизится до теплоты адсорбции на следующем участке и снова начнет возрастать из-за взаимодействия и т.д. Будем теперь увеличивать число участков. В пилообразной форме кривой число "зубцов" будет увеличиваться, а их размер уменьшаться. При достаточно большом числе участков получим плавную снижающуюся кривую дифференциальных теплот (штриховая линия). Хотя эта модель весьма схематична и упрощена (например, тем, что она предполагает поочередное заполнение участков; в действительности адсорбция происходит и на низших по рангу участках в соответствии с экспоненциальной зависимостью ее величины от теплоты адсорбции), она, тем не менее, правильно объясняет причину маскирования эффекта взаимодействия адсорбированных молекул.

6.7. Форма изотерм адсорбции на однородных поверхностях

Опыты по адсорбции на графитированной саже позволили также выяснить влияние однородности поверхности на форму изотерм адсорбции. Выше мы говорили о том, что только в единственном случае удалось изучить адсорбцию на однородной поверхности без сколько-нибудь заметного взаимодействия вдоль поверхности молекул адсорбата и только в этом случае — при адсорбции бензола на графитированной саже — кривая теплоты адсорбции была близка к теоретически ожидаемой. На рис. 6.13 приведена изотерма адсорбции для этой системы. Видно, что в очень широком интервале P/P_0 от 0,0005 до 0,9 изотерма имеет классическую сигмоидную фор-

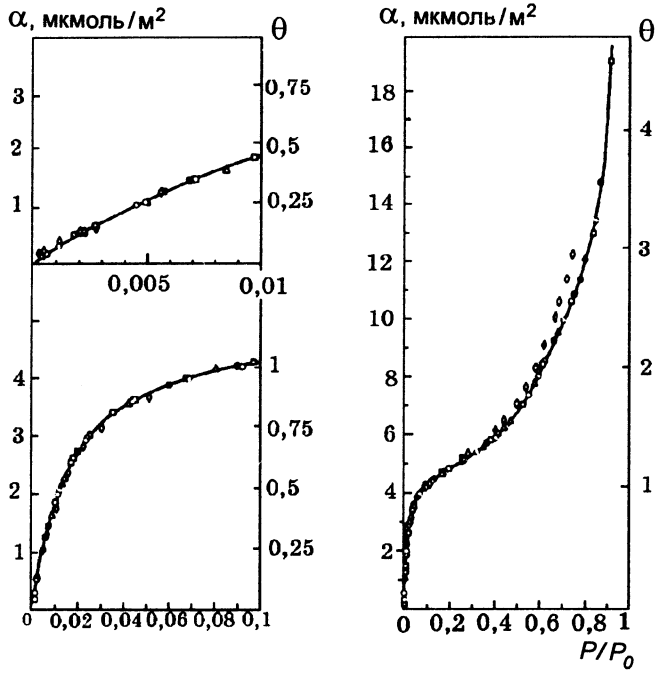


Рис. 6.13. Изотерма абсолютных величин адсорбции бензола на графитированной саже, вычерченная в трех масштабах на осях координат.

Масштаб правой оси ординат — степень заполнения поверхности θ, выраженная числом адсорбированных слоев. Разные точки соответствуют разным сортам графитированных саж [18].

му, т.е. принадлежит ко II типу по классификации Брунауэра и сотр. и в начальной области выпукла. Оказалось, что во всех остальных случаях для самых различных адсорбтивов изотермы адсорбции на графитированной саже в этой области имеют вогнутую форму (рис. 6.14—6.17), особенно четко видную при построении изотерм в логарифмической шкале давлений. Ранее такая форма изотерм наблюдалась для систем с очень слабым взаимодействием адсорбат — адсорбент (тип III и V), например, при адсорбции воды на углеродных адсорбентах. Здесь же она получена при наличии сильного взаимодействия и в ряде случаев довольно круто поднималась, как, например, для адсорбции азота при 77 К. Такая форма изотерм адсорбции (азота, аргона, криптона, *н*-гексана, метиламина, метанола на графитированной саже) была впервые получена именно потому, что все прежние измерения выполнялись практически всегда на неодно-

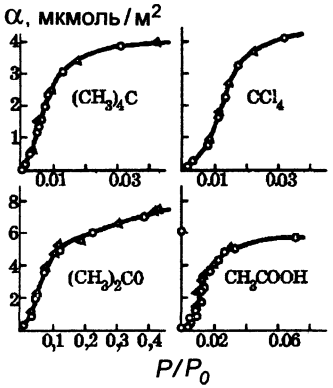


Рис. 6.14. Изотермы абсолютных величин адсорбции паров веществ различной природы на графитированной саже [21].

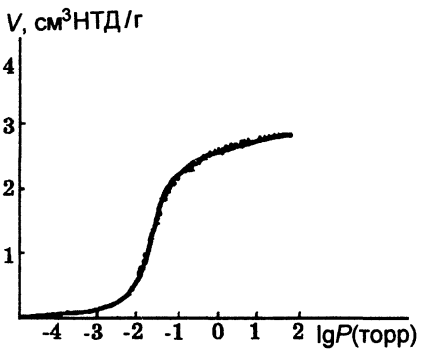


Рис. 6.15. Изотерма адсорбции аргона при 77 К на графитированной саже [22].

Логарифмическая шкала давлений.

родных поверхностях. Ее интерпретация состоит в том, что при малых заполнениях взаимодействие молекул не происходит и изотерма во многих случаях подчиняется уравнению Генри. При увеличении концентрации молекул на поверхности появляется дополнительное ван-дер-ваальсово взаимодействие молекул, что приводит к усилению силового поля и соответствующему увеличению адсорбции — крутизна изотермы возрастает. Последующее уменьшение крутизны объясняется тем, что начинает преобладать фактор уменьшения числа свободных адсорбционных мест (модель Ленгмюра) или перехода к преимущественной адсорбции во втором и последующих слоях с меньшей теплотой адсорбции (модель БЭТ). Отметим здесь, что вогнутый начальный участок на изотермах, приведенных на рис. 6.1, не виден из-за сжатого масштаба оси абсцисс, использованного для того, чтобы показать наличие ступеней и волн на изотермах при высоких относительных давлениях. Отсутствие ступеней и волн для адсорбентов с неоднородной поверхностью также обусловлено маскирующим влиянием неоднородности.

6.8. Применимость уравнения БЭТ к модельным системам

Назовем три рассмотренные выше системы: графитированная сажа—бензол, графитированная сажа—гексан и исходная сажа—гексан модельными. В первой адсорбция происходит на однородной по-

верхности без взаимодействия молекул на ней, во второй — на однородной поверхности с взаимодействием, на третьей — на неоднородной поверхности с взаимодействием. Применение уравнения БЭТ к экспериментальным данным, полученным для этих трех систем, показывает, на первый взгляд, удивительный результат: во всех трех случаях оно удовлетворительно описывает эти данные, несмотря на явно различные условия выполнимости принятых в этой теории допущений. Это свидетельствует о полуэмпирическом характере этой теории. Действительно, для строгой теории неточность описания экспериментальных данных обусловлена отклонениями от принятых допущений. Если найдены условия, при которых эти отклонения минимальны, описание становится более точным. Для рассматриваемой же теории описание данных, полученных с явными отклонениями от допущений, в ряде случаев оказалось даже лучшим, чем в случаях, когда эти допущения соблюдаются. В частности, для первой модельной системы, которая должна быть идеальной, уравнение БЭТ выполняется в интервале $P/P_0 = 0{,}02 \div 0{,}22$ (см. рис. 5.4), тогда как для третьей, наиболее далекой от идеальной, этот интервал шире — $P/P_0 = 0{,}05 \div 0{,}35$. Что касается второй системы, то дело обстоит следующим образом.

Поскольку уравнение БЭТ описывает лишь выпуклые изотермы адсорбции, даже по этому формальному признаку оно не пригодно для описания начального вогнутого участка изотерм. Однако дальнейшую выпуклую часть это уравнение в большинстве случаев хорошо описывает. Иначе говоря, оно формально пригодно для описания процесса адсорбции, происходящего в результате суммарного взаимодействия не только адсорбата с адсорбентом (как заложено в его допущениях), но и вследствие боковых (вдоль поверхности) взаимодействий молекул адсорбата друг с другом, не предусмотренных при его выводе. И, что наиболее важно, оказалось, что величины удельной поверхности, оцененные по уравнению БЭТ из изотерм адсорбции азота и гексана (т.е. при наличии взаимодействия молекул), для образцов графитированной сажи оказались близкими к величинам, определенным по адсорбции бензола (т.е. при отсутствии взаимодействия). Таким образом, создается впечатление, что заполнение поверхности по механизму чистой адсорбции и по смешанному механизму адсорбции и взаимодействия происходит формально по близким закономерностям. Наличие взаимодействия лишь увеличивает крутизну изотермы в области выполнения уравнения БЭТ, т.е. прибавление взаимодействия эквивалентно увеличению энергии адсорбции и соответственному увеличению константы C. При этом другая независимая константа этого

уравнения — емкость монослоя a_m может оказаться приблизительно неизменной, подобно тому как она остается близкой для двух разных адсорбтивов, теплоты адсорбции которых резко различаются (см. рис. 5.7). Разница лишь в том, что величина монослоя (обозначена штриховой линией) достигается при различных относительных давлениях.

Конечно, здесь речь может идти лишь о приблизительном соответствии для тех систем, для которых вклад взаимодействия в общую энергию адсорбции относительно невелик. При большом вкладе этой составляющей (крайним случаем являются полностью вогнутые изотермы, например, изотермы адсорбции воды на углеродных адсорбентах) ситуация может кардинально измениться и уравнение БЭТ может оказаться полностью непригодным.

В заключение отметим, что ход кривых теплот адсорбции для неоднородной поверхности и для взаимодействия молекул антибатен. В первом случае теплоты падают с заполнением, во втором — возрастают. Поэтому возможны случаи, когда небольшая и "растянутая" неоднородность будет компенсироваться взаимодействием молекул и тогда это будет восприниматься как адсорбция на однородной поверхности без взаимодействия. Из-за недостатка экспериментальных данных на четко охарактеризованных поверхностях примеры такой компенсации пока привести затруднительно. Частичная же компенсация встречается очень часто: по существу, очень многие изотермы адсорбции на реальных адсорбентах, будучи выпуклыми, свидетельствуют о такой компенсации.

6.9. Теоретический учет взаимодействия молекул

Выше мы видели, что взаимодействие молекул на поверхности сужает область применимости уравнения БЭТ и конкретно это сказывается в невозможности описать этим уравнением начальную вогнутую часть изотермы. Между тем, такое взаимодействие реально существует для подавляющего большинства случаев. С теоретической точки зрения это вполне объяснимо. Совершенно ясно, что ван-дер-ваальсово взаимодействие существует не только между молекулами адсорбата и частицами адсорбента, но и между достаточно сблизившимися молекулами адсорбата. В том и другом случае природа сил одна и та же и не существует никаких запретов на проявление взаимодействия второго типа. Нужно, конечно, иметь в виду, что перпендикулярное к поверхности взаимодействие в большинстве случаев гораздо сильнее, так как каждая налетающая из газо-

вой среды молекула непосредственно контактирует с поверхностью и подвергается действию ван-дер-ваальсовых сил со многими ее частицами или многими молекулами ранее адсорбированных слоев, в то время как для проявления взаимодействия вдоль поверхности необходимо достаточно тесное сближение молекул на поверхности, но и в этом случае число взаимодействующих молекул невелико и они расположены в плоскости, а не в полубесконечном пространстве, которым можно аппроксимировать объем твердого тела, ограниченного плоскостью. Поэтому взаимодействие адсорбат — адсорбент, как правило, значительно больше, чем адсорбат — адсорбат. Тем не менее, наличие взаимодействия молекул является одной из причин образования "островков" молекул на поверхности: места около ранее адсорбированных молекул являются энергетически более выгодными и эти места дольше удерживают молекулы адсорбата, если рассматривать адсорбцию как динамический процесс. Киселевым [23] наглядно показаны три характерных случая соотношения обоих взаимодействий на однородной поверхности графитированной сажи (рис. 6.16). Кривая *1* представляет собой изотерму адсорбции бензола — случай сильного взаимодействия адсорбат — адсорбент и очень слабого адсорбат — адсорбат. Адсорбция тетрахлорида углерода (кривая *2*) отражает случай сильного взаимодействия адсорбат — адсорбент и сильного адсорбат — адсорбат. Адсорбция воды (кривая *3*) — пример очень слабого взаимодействия адсорбат — адсорбент (теплота адсорбции меньше теплоты конденсации), которое приводит к редкому расположению молекул на поверхности

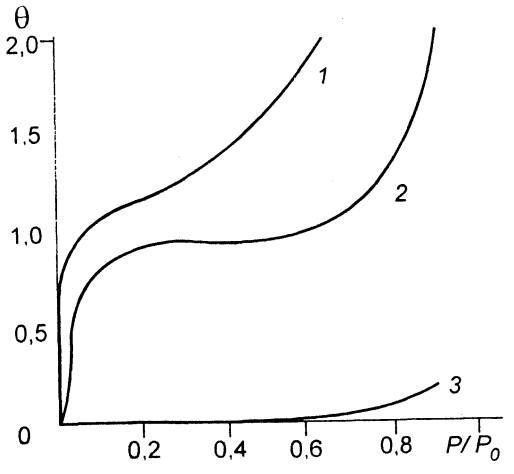


Рис. 6.16. Изотермы адсорбции бензола (*1*), тетрахлорида углерода (*2*) и воды (*3*) на графитированной саже [23].

и невозможности их взаимодействия друг с другом. Только при больших давлениях адсорбтива (область, не показанная на рисунке) становится заметным вклад взаимодействия молекул друг с другом и изотерма адсорбции круто возрастает, чему способствует кооперативный эффект [24], проявляющийся в том, что каждая новая адсорбирующаяся молекула вблизи ранее поглощенных промотирует адсорбцию, увеличивая силовое адсорбционное поле.

Попытки теоретического учета взаимодействия молекул вдоль поверхности делались Фаулером и Гугенгеймом [25], а также Хиллом [26]. Однако полученные уравнения получились довольно сложными. Сравнительно простое уравнение, в котором учтено взаимодействие молекул в первом слое, выведено Киселевым [20]:

$$P/P_0 = \frac{\theta}{K_1(1-\theta)(1+K_n\theta)}. \qquad (6.3)$$

Это уравнение в линейной форме выглядит так:

$$\frac{\theta}{P/P_0(1-\theta)} = K_1 + K_1K_n\theta, \qquad (6.4)$$

где K_1 и K_n — константы равновесия для взаимодействий адсорбент — адсорбат и адсорбат — адсорбат соответственно. При $K_n = 0$, если решить его относительно θ, это уравнение переходит в уравнение Ленгмюра. По сравнению с уравнением Ленгмюра указанное уравнение описывает экспериментальные данные, полученные на однородных поверхностях в интервале давлений, охватывающем и вогнутую часть изотерм адсорбции (рис. 6.17). Степень приближения для него та же, что и уравнения БЭТ: в нем уч-

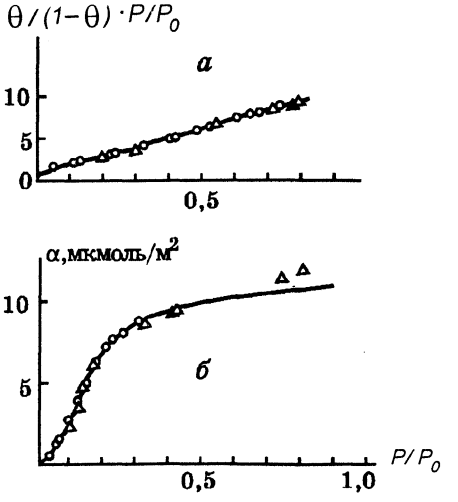


Рис. 6.17. Изотерма адсорбции CO_2 на графитированной саже (*а*) при 194 К, построенная в координатах уравнения (6.4); изотерма абсолютных величин адсорбции для этой системы (*б*). Сплошная линия — изотерма, построенная по уравнению (6.3) [20].

тены взаимодействия молекул вдоль поверхности, в уравнении БЭТ — их взаимодействие перпендикулярно поверхности. Киселевым и Пошкусом [27] было выведено соответствующее уравнение и для полимолекулярной адсорбции, однако оно более сложно.

6.10. Заключение по теории БЭТ

В настоящей главе довольно много внимания уделено анализу уравнения БЭТ и его выполнимости. Это оправдано тем, что оно является одним из основных и, вместе с тем, одним из наиболее простых уравнений теории физической адсорбции.

Как мы видели, уравнение БЭТ описывает экспериментальные данные в сравнительно узком интервале покрытий, охватывающем лишь немногим более половины монослоя ($\theta \approx 0{,}5 \div 1{,}2$), хотя оно и называется уравнением полимолекулярной адсорбции, призванным, казалось бы, соответствовать экспериментальным результатам, охватывающим, по крайней мере, несколько суммарных монослоев. Далее оказалось, что оно удовлетворительно описывает данные, полученные на неоднородных поверхностях, пригодно также для систем, в которых наблюдается взаимодействие молекул, хотя отсутствие однородности и взаимодействия было заложено в допущениях, принятых для его вывода. Модель адсорбции, принятая в этой теории (сосуществование "столбиков" молекул разной высоты при любом относительном давлении, см. рис. 5.3) сильно отличается от реального процесса преимущественно послойной адсорбции, когда образование каждого последующего слоя начинается лишь при близком к завершению формировании предыдущего. Мы уже не говорим о том, что допущения о теплотах адсорбции во втором и последующих слоях и о неизменности величины адсорбирующей поверхности для пористых систем весьма далеки от действительности.

Все это настолько серьезные критические доводы, что уравнение БЭТ скорее можно было бы назвать эмпирическим, удовлетворяющим небольшому отрезку изотермы полимолекулярной адсорбции. Однако коль скоро эта теория основана на определенных теоретических предпосылках, пусть очень грубых, правильнее назвать уравнение БЭТ полуэмпирическим, как это и делает большинство исследователей.

Уравнение БЭТ удалось сравнительно несложно вывести именно потому, что при этом была сильно упрощена картина реального адсорбционного процесса.

Надо сказать, что это уравнение вряд ли имело бы такую большую популярность и было бы так широко известно, если бы оно не обладало очень большой практической ценностью для определения удельной поверхности твердых материалов через одну из своих констант — константу a_m. Это его практическое применение будет рассмотрено в следующей главе.

Что касается лучшего теоретического описания полимолекулярной адсорбции, то оно, вероятно, может быть достигнуто, если использовать принципиально другую модель адсорбции. Такая новая модель была предложена Арановичем [28].

6.11. Уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции Арановича

После малоудачных попыток многих исследователей Аранович [28] вывел уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции, удовлетворяющее экспериментальным данным в очень широком интервале относительных давлений.

Сохранив основные допущения теории БЭТ (поверхность адсорбента плоская и однородная; продольные взаимодействия адсорбированных молекул отсутствуют; энергия адсорбции во втором и последующих слоях одинакова), автор принял, в противоположность этой теории, новое допущение о возможности испарения (десорбции) молекул не только с поверхности, но и из любого места адсорбированного слоя.

На первый взгляд, это допущение кажется физически необоснованным. Однако для вакансионной модели адсорбционного слоя, принятой автором*, испарение молекулы с поверхности адсорбционной пленки образует вакансию, которая не может оставаться незаполненной. Благодаря высокой подвижности молекул в слое заполнение вакансии тотчас ведет к образованию новой вакансии, в том числе и внутри слоя, т.е. в процессе десорбции идет непрерывное перераспределение вакансионных и занятых мест в адсорбционном слое. В результате такого перераспределения испарение молекулы с поверхности в определенный момент времени ведет к образованию вакансии внутри слоя, что равнозначно десорбции молекулы из слоя.

* Она соответствует данным Бернала о структуре нормальной жидкости, в которой степень заполнения ее объема молекулами составляет 65 %, а также анализу плотности адсорбированного монослоя, сделанному в работе [29].

В работе рассмотрена схема лишь десорбции, однако совершенно аналогичный процесс происходит и при адсорбции. Молекула, попавшая из газовой фазы на поверхность адсорбированной пленки, вызывает такие процессы релаксации, в результате которых исчезает одна из вакансий внутри слоя, что равнозначно сорбции молекулы в нем. Таким образом, динамическая картина адсорбции, рассмотренная де Буром (см. гл. 1), как обмен молекулами между газовой фазой и поверхностью твердого тела и адсорбционной пленки должна быть дополнена динамической картиной процессов, происходящих в самом адсорбционном слое, и полимолекулярная адсорбция может квалифицироваться как адсорбция в этом слое.

В развитие этой концепции и на основе принятых допущений Аранович вывел следующее уравнение полимолекулярной адсорбции:

$$a = \frac{a_m C P/P_0}{(1+C P/P_0)(1-P/P_0)^{0,5}}. \qquad (6.5)$$

Оно напоминает уравнение БЭТ

$$a = \frac{a_m C P/P_0}{[1+(C-1)P/P_0](1-P/P_0)}, \qquad (6.6)$$

внешне отличаясь от него тем, что, во-первых, в первом члене знаменателя вместо множителя $(C-1)$ стоит множитель C, что при высоких значениях C, обычных для большинства случаев адсорбции, не приводит к какой-либо ощутимой разнице в величине a, вычисленной по обоим уравнениям; во-вторых, вместо члена $(1 - P/P_0)$ в первой степени новое уравнение имеет этот член в степени 0,5. Это отличие имеет решающее значение, приводя к существенному расширению интервала применимости уравнения к экспериментальным данным, что будет показано далее.

Кроме того, в новом уравнении величина a имеет смысл избыточной адсорбции вместо полной адсорбции в уравнении БЭТ; правда, как показано в гл. 1, разница в этих величинах ничтожна для случая адсорбции пара на твердых телах. И, наконец, величина C в этом уравнении имеет несколько иной смысл, а именно, вместо ее значения в уравнении БЭТ

$$C = e^{\frac{Q_1-Q_L}{RT}} \qquad (6.7)$$

она приобрела значение

$$C = \frac{\rho_п}{\rho_ж}\left[e^{\frac{Q_1 - Q_L}{RT}} - 1 \right], \qquad (6.8)$$

где $\rho_п$ и $\rho_ж$ — плотность насыщенного пара адсорбтива и жидкого адсорбата соответственно. Числитель показателя степени в этих уравнениях является чистой теплотой адсорбции первого слоя в (6.7) и при малых заполнениях ($P/P_0 \to 0$) в (6.8). Как считает автор, использовав табличные значения $\rho_п$ и $\rho_ж$, можно из константы C вычислить Q_1, которая, по его мнению, является достаточно достоверной.

Не обсуждая здесь эти частности, необходимо прежде всего показать применимость уравнения Арановича к экспериментальным данным. На рис. 6.18 приведены изотермы адсорбции тетрахлорида углерода на графитированной саже в координатах его линейной формы.

Видно, что уже при $P/P_0 > 0{,}2$ уравнение БЭТ (кривая *1*) не выполняется, тогда как уравнение Арановича (кривая *2*) справедливо во всем исследованном интервале давлений. Пределы его применимости не удается установить из этого графика из-за отсутствия экспериментальных данных для $P/P_0 > 0{,}6$. Эти пределы хорошо видны из следующих рисунков. Адсорбция азота на хлори-

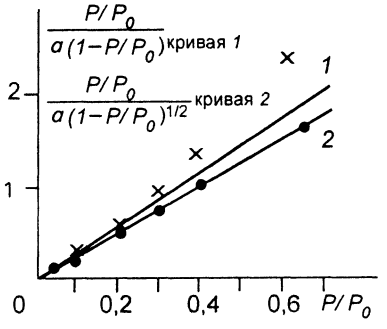


Рис. 6.18. Изотерма адсорбции пара CCl_4 на графитированной саже при 303 K по данным работы [30] в координатах линейной формы уравнений БЭТ (*1*) и Арановича (*2*).

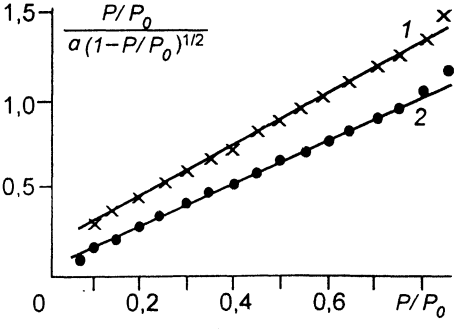


Рис. 6.19. Изотермы адсорбции аргона при 83 K (*1*) и азота при 78 K (*2*) на хлориде калия в координатах линейной формы уравнения Арановича по данным работы [31].

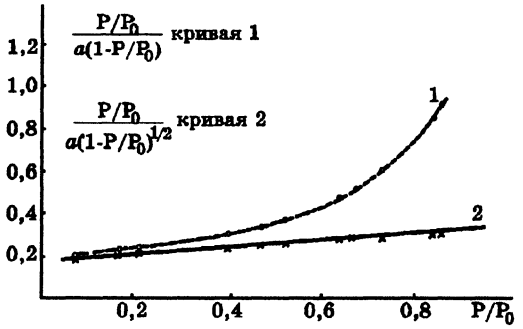


Рис. 6.20. Изотермы адсорбции бутана при 273 К на исландском шпате по данным работы [32] в координатах линейной формы уравнений БЭТ (*1*) и Арановича (*2*).

де калия хорошо описывается уравнением Арановича вплоть до $P/P_0 > 0{,}75$, аргона до $P/P_0 > 0{,}8$ (рис. 6.19). Уравнение БЭТ плохо описывает адсорбцию бутана на исландском шпате (кривая *1* на рис. 6.20) в противоположность уравнению Арановича, которое оказалось справедливым до относительных давлений, превышающих 0,8 (кривая *2*). На рис. 6.21 показаны изотермы адсорбции азота на разных непористых образцах кремнезема и оксида алюминия. Изотерма БЭТ (кривая *Б*) отклоняется от экспериментальных точек уже при $P/P_0 = 0{,}3 \div 0{,}35$, тогда как изотерма Арановича (кривая *А*) находится внутри области разброса точек во всем исследованном интервале. Эти и многие другие примеры, приведенные в работе [28], показывают, насколько хорошо и в каком широком интервале давлений, вплоть до $P/P_0 = 0{,}75 \div 0{,}8$ новое уравнение описывает экспериментальные данные по адсорбции различных паров на непористых и

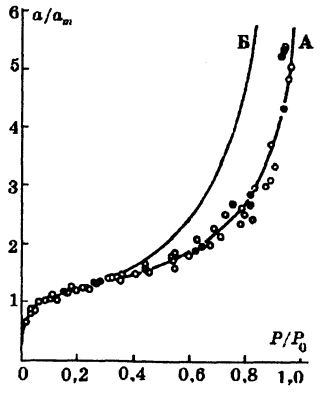


Рис. 6.21. Изотермы адсорбции азота при 77 К на непористых образцах кремнезема и оксида алюминия.

Точки — экспериментальные данные, полученные в работе [33]. Кривая *А* построена по уравнению Арановича, кривая *Б* — по уравнению БЭТ. a/a_m — формальное число монослоев.

широкопористых адсорбентах. В удивительно широком интервале ($P/P_0 = 0{,}08 \div 0{,}90$)* это уравнение оказалось пригодным и для описания экспериментальных данных [34] по адсорбции азота на гидроксидах и оксидах алюминия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Halsey G.D.** // J. Chem. Phys. — 1948. — Vol. 16. — P. 931.
2. **Грег С., Синг К.** Адсорбция, удельная поверхность, пористость. — 2-е изд. — М.: Мир, 1984. — С. 96.
3. **Грег С., Синг К.** Там же. — С. 98 (рис. 2.23).
4. **Карнаухов А.П., Киселев А.В.** // Журн. физ. химии. — 1960. — Т. 34. — С. 2146.
5. **Broekhoff J.C.D., de Boer J.H.** // J. Catalisis. — 1967. — Vol. 9. — P. 15.
6. **Брунауэр С.** Адсорбция газов и паров. — М.: ИЛ., 1948. — 781 с.
7. **Barrer R.M.** // Proc. Roy. Soc. — 1939. — Vol. A161. — P. 476.
8. **De Boer J.H., Custers J.F.H.** // Z. Phys. Chem. — 1934. — Vol. B25. — P. 225.
9. **Гурфейн Н.С., Добычин Д.П., Коплиенко Л.С.** // Журн. физ. химии. — 1970. — Т. 44. — С. 411, 741.
10. **Everett D.H., Powl J.C.** // J. Chem. Soc, Faraday Trans., I. — 1976. — Vol. 72. — P. 619.
11. **Радушкевич Л.В.** // Докл. АН СССР. — 1958. — Т. 119. — С. 530.
12. **Джейкоб П., Томпкинс Ф.** // Химия твердого состояния. Ред. В. Гарнер. — М.: Издатинлит, 1961. — С. 125.
13. **Lenel F.V.** // Z. Phis. Chem. — 1933. — Vol. B23. — P. 379.
14. **Боресков Г.К.** Гетерогенный катализ. — М.: Наука, 1986. — 303 с.
15. **Киселев А.В.** // Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. — М.: Изд-во АН СССР, 1953. — С. 86.
16. **Partyka S., Rouquerol F., Rouquerol J.** // J. Coll. Interface Sci. — 1979. — Vol. 68. — P. 21.
17. **Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.** Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. — М.: Химия, 1975. — 384 с.
18. **Isirikyan A.A., Kiselev A.V.** // J. Phys. Chem. — 1961. — Vol. 65. — P. 601.
19. **Исирикян А.А., Киселев А.В.** // Коллоидн. журн. — 1961. — Т. 23. — С. 281.
20. **Киселев А.В.** // Журн. физ. химии. — 1961. — Т. 35. — С. 233.
21. **Киселев А.В.** // Коллоидн. журн. — 1962. — Т. 24. — С. 185.
22. **Брукгоф Й.К.П., ван Донген Р.Х.** // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. — М.: Мир, 1973. — С. 82.
23. **Киселев А.В.** Поверхностные явления. Адсорбция // Курс физической химии. Ред. Я.И. Герасимов. — М.: Химия, 1969. — Т. 1. — С. 435.
24. **Грег С., Синг К.** Адсорбция, удельная поверхность, пористость. — 2-е изд. — М.: Мир, 1984. — С. 255.
25. **Фаулер Р.Х., Гугенгейм Е.А.** Статистическая термодинамика. — М.: Издатинлит, 1949. — 612 с.
26. **Hill T.** // J. Chem. Phys. — 1946. — Vol. 14. — P. 441.
27. **Киселев А.В., Пошкус Д.П.** // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. — 1958. — С. 520.
28. **Арановић Г.Л.** // Журн. физ. химии. — Т. 62. — С. 3000.
29. **Заграфская Р.В., Карнаухов А.П., Фенелонов В.Б.** // React. Kinet. Catal. Lett. — 1979. — Vol. 12. — P. 351.

* Расчетные данные предоставлены Г.Л. Арановичем.

30. **Ларионов О.Г.** Дис.... д-ра хим. наук. — М.: Ин-т физ. химии АН СССР, 1975. — С. 318.
31. **Keenan A.G., Holmes J.M.** // J. Coll. Chem. — 1949. — Vol. 53. — P. 1309.
32. **Gammage R.B., Gregg S.J.** // J. Coll. Interface Sci. — 1972. — Vol. 38. — P. 118.
33. **Harris M.R., Sing K.S.W.** // Chem. and Ind. — 1959. — Vol. 487.
34. **De Boer J. H., Lippens B. C.** // J. Catalysis. — 1964. — Vol. 3. — P. 32.

СПИСОК ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. — М.: Мир, 1984. — 269 с.
Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. — М.: Изд-во АН СССР, 1960. — 146 с.

Глава 7

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

7.1. Введение

Уже довольно давно стало понятно, что способность твердых тел к поглощению газов и паров сильно зависит от развитости их поверхности. Чем больше удельная поверхность твердого тела, тем больше это поглощение. Было замечено, что и многие другие свойства твердых тел зависят от величины их поверхности, например, процессы горения, схватывание цемента и другие. Производительность катализатора в кинетической области протекания реакции также находится в прямой зависимости от его удельной поверхности, во внутридиффузионной области — еще и от его пористой структуры. Но если для катализа (как и для хемосорбции) первостепенное, определяющее значение имеет химическая природа поверхности, а ее величина является хоть и важным, но вторым по значению фактором, то для физической адсорбции, в силу ее малой специфичности, наоборот, основное значение имеет величина поверхности. Действительно, можно привести много примеров того, как величина физической адсорбции того или другого газа или пара лишь в малой степени, в самом худшем случае в несколько раз, изменяется при переходе от одного адсорбента к другому, имеющему другую химическую природу, но одинаковую поверхность. Но она изменяется на несколько порядков для адсорбента данной химической природы, если его удельная поверхность изменяется на столько же порядков. Так как в практически важных случаях удельная поверхность адсорбентов и катализаторов может изменяться от 10^{-2} до 10^{2} м^2/г и более, т.е. примерно на 4 порядка, на столько же может изменяться и величина физической адсорбции. Таким образом, удельная поверхность является очень мощным фактором, влияющим на величину адсорбции. Отсюда понятен большой интерес, который уже давно проявляется в отношении методов ее измерения.

В ранних работах исследователи пытались качественно представить, как может твердое тело иметь большую поверхность порядка сотен квадратных метров на грамм. Делалось это так же, как в первой главе была показана возможность получения поверхности 300 м^2/г последовательным дроблением 1 см^3 материала. Так, Зе-

линский в 1915 г. [45] сделал допущение, что уголь имеет ажурное, пенистое строение со средней величиной ячейки 1 мкм и 0,1 мкм, что дает значение удельной поверхности соответственно 3 и 30 $м^2/г$. С современной точки зрения эти величины занижены для реальных образцов угля по крайней мере на 1—2 порядка. Но в то время такая дисперсность считалась очень высокой.

Первые количественные оценки величины поверхности были сделаны с помощью хемосорбции. В 1918 г. Ленгмюр [1] сопоставил видимую поверхность платиновой фольги (считая ее поверхность гладкой) с адсорбированным на ней количеством кислорода, водорода и монооксида углерода и нашел, что максимальные адсорбированные объемы этих газов соответствуют монослою их атомов (а в последнем случае молекул) на поверхности. В 1926 г. Бентон [2], исходя из этого, оценил поверхность платиновой черни. Приняв, что при насыщении каждый поверхностный атом платины удерживает один атом водорода или одну молекулу CO, он вычислил из своих экспериментальных данных удельную поверхность образца платиновой черни, получив значение 6 $м^2/г$. Такие измерения, однако, не получили широкого распространения вследствие специфичности хемосорбции и необходимости, следовательно, для каждого адсорбента подбирать подходящий адсорбтив и определять стехиометрию его хемосорбции, а также вследствие чувствительности хемосорбции к поверхностным загрязнениям и необходимости поэтому предварительной тщательной очистки поверхности.

7.2. Визуальные методы определения удельной поверхности

Простейшими ранними оценками удельной поверхности следует считать ее определение путем измерения размера частиц порошкообразных материалов с помощью светового или электронного микроскопа. Поскольку частицы, как правило, имеют разные размеры, получают кривую распределения этих размеров (гистограмму) и из нее вычисляют удельную поверхность, принимая несколько допущений. Первое состоит в том, что гистограмма, полученная для ограниченного количества частиц, отражает распределение их размеров во всем образце. Чтобы гистограмма была достаточно представительной, необходимо измерение по крайней мере 500—1000 частиц. Во-вторых, на основании формы плоских изображений частиц (т.е. их проекций на плоскость) делается допущение о их форме в трехмерном пространстве, причем для упрощения расчетов пред-

полагается идеальная форма частиц (чаще всего в виде глобул, кубиков, параллелепипедов или круглых стержней). В-третьих, поверхность частиц считается гладкой, т.е. коэффициент шероховатости (отношение действительной поверхности к поверхности гладкой фигуры этого же размера) принимается равным единице. И, наконец, в-четвертых, предполагается, что частицы не пористы. Если первое допущение можно выполнить, измерив достаточное количество частиц, то степень выполнимости остальных иногда бывает трудно проконтролировать. Это и определяет точность визуального метода, которая, кроме того, зависит от точности измерения размеров частиц. Необходимо отметить, что этот метод довольно трудоемок при обычных способах измерения размеров частиц. В современной практике используются автоматические методы получения кривых распределения, что намного облегчает работу по измерению поверхности.

7.3. Определение удельной поверхности по скорости растворения

Метод, основанный на сравнении скоростей растворения, применили Вольф [3], а затем Палмер и Кларк [4]. Они исходили из предположения, что скорость растворения двух образцов твердого тела данной химической природы прямо пропорциональна величине поверхности частиц, если все условия растворения одинаковы. Метод является относительным, т.е. один из образцов служит эталонным и величина его поверхности $A_э$ известна, будучи измеренной каким-либо другим методом. Поверхность другого образца $A_и$ должна быть определена. По допущению этих авторов

$$\frac{W_и}{W_э} = \frac{A_и}{A_э}, \tag{7.1}$$

т.е. количество растворившегося за определенное время исследуемого образца $W_и$ так относится к количеству растворившемуся за то же время эталона $W_э$, как относятся их удельные поверхности $A_и$ и $A_э$. Палмер и Кларк в качестве эталона использовали, например, плавленые стеклянные шарики, когда они измеряли этим способом поверхность порошкообразного стекла по растворению его в плавиковой кислоте. Поверхность эталонного образца могла быть определена с хорошей точностью визуальным методом, поскольку стеклянные шарики были гладкими и имели практически идеальную сферическую форму.

Метод применим лишь к непористым частицам; если в исследуемом образце имеются поры, то скорость растворения зависит также и от скорости диффузии растворителя и растворенного вещества в порах. Кроме того, скорость растворения должна, вероятно, зависеть от таких обычно не учитываемых факторов, как форма частиц, состояние вещества (аморфное или кристаллическое) и других. Действительно, все места на поверхности сферических частиц практически равноценны. В кристаллических частицах появляются места на поверхности (на ребрах, вершинах, дефектах), где прочность связи иная, чем для частиц, расположенных на гранях [5]. Чем меньше размеры кристаллов, тем относительно больше роль этих особых мест. Наконец, надо учитывать также, что при растворении внешних слоев частиц их общая поверхность уменьшается и притом неодинаковым образом для больших и малых частиц. Тем не менее, для оценочных измерений удельной поверхности этими побочными факторами можно пренебречь.

7.4. Измерение удельной поверхности по теплотам смачивания

Если погрузить адсорбент в жидкость, то в результате замены поверхности раздела твердое тело—пар на поверхность раздела твердое тело—жидкость выделяется теплота смачивания, пропорциональная величине поверхности адсорбента. Определение удельной поверхности, основанное на этом факте, состоит в измерении в калориметре теплоты Q, выделяющейся при погружении адсорбента в жидкость, и сравнении ее с удельной теплотой смачивания q (мкДж/см^2):

$$A = \frac{Q}{q}. \qquad (7.2)$$

Однако q известна лишь для немногих пар твёрдое тело—жидкость. Например, для пар силикагель, алюмосиликагель—вода $q = 21$ мкДж/см^2, силикагель, алюмосиликагель—метиловый спирт $q = 23$ мкДж/см^2, анатаз—вода $q = 51{,}2$ мкДж/см^2. Естественно, что q можно предварительно измерить на эталонном образце с известной поверхностью той же природы. Поэтому этот метод также является относительным.

Гаркинс и Юра [6] разработали так называемый абсолютный метод измерения удельной поверхности по теплотам смачивания. Их подход состоит в том, что для твердых тел любой химической

природы можно искусственно создать одну и ту же пару, для которой энергетические свойства хорошо известны и их можно взять из справочников. Для этого на поверхность частиц исследуемого порошка предварительно адсорбируется пленка жидкости путем выдержки его в насыщенном паре этой жидкости. Тогда поверхность адсорбента покрывается, по крайней мере, несколькими слоями адсорбированного пара. Подготовленный таким образом адсорбент погружают в жидкость той же самой химической природы и измеряют теплоту смачивания Q, которая выделяется в результате замены поверхности раздела адсорбционная пленка — пар на поверхность раздела адсорбционная пленка — жидкость. Для вычисления удельной поверхности эти авторы сделали допущение, что наружная поверхность адсорбционной пленки A' имеет те же свойства, что и поверхность нормальной жидкости, в частности, то же значение удельной поверхностной энергии ε. Тогда

$$A = A' = \frac{Q}{\varepsilon}. \qquad (7.3)$$

Величина ε приводится в справочниках. Для часто используемой в качестве адсорбтива воды $\varepsilon = 11{,}85$ мкДж/см^2.

Преимущество метода состоит в том, что он не связан ни с какими допущениями о размерах адсорбируемых молекул и не требует сравнения со свойствами эталонного образца (поэтому он и был назван абсолютным методом). Единственными допущениями метода являются, во-первых, допущения о равенстве удельной поверхностной энергии адсорбционной пленки и нормальной жидкости и, во-вторых, допущение о равенстве поверхности пленки A' и поверхности сухого адсорбента A. Оба эти допущения определяют оптимальную экспериментальную методику и ограничения в характере измеряемых образцов. Рассмотрим их последовательно.

Очевидно, что поверхностные свойства адсорбционной пленки зависят от ее толщины. Гаркинс и Юра считали, что образующаяся в атмосфере насыщенного пара адсорбционная пленка толщиной 5—7 молекулярных слоев гарантирует выполнение первого допущения. Это, конечно, так. Но, может быть, и не нужна такая толстая пленка? На рис. 7.1 показана зависимость теплоты смачивания оксида титана в воде от количества предварительно адсорбированного водяного пара, изученная Роукеролом и сотр. [7]. Из рисунка видно, что при толщине адсорбционной пленки, отвечающей двум адсорбционным слоям, теплота смачивания очень близка к удельной поверхностной энергии нормальной жидкости

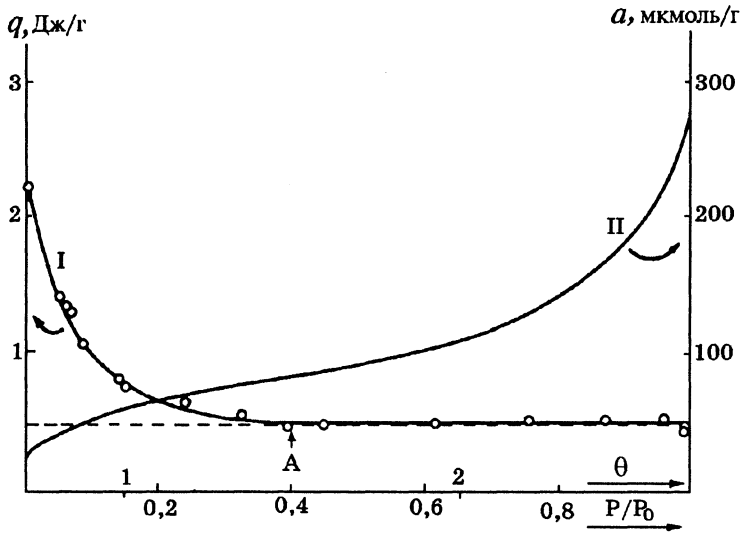


Рис. 7.1. Зависимость теплоты смачивания оксида титана от толщины предварительно адсорбированной пленки воды [7].

Кривая I — теплота смачивания; кривая II — изотерма адсорбции паров воды. Точка А соответствует двум адсорбционным слоям.

(штриховая линия). Из этого следует, что неконтролируемому выдерживанию адсорбента в насыщенном паре перед измерением теплоты смачивания следует предпочесть дозируемое покрытие его поверхности адсорбатом. Всего в работе [7] было изучено 11 разных адсорбентов и показано, что силовое поле их поверхности экранируется при покрытии 1,5—2 монослоями воды.

Вопрос об оптимальной толщине адсорбционной пленки важен с двух точек зрения. Во-первых, имеет значение соотношение размера частиц адсорбента и этой толщины. Ясно, что поверхность пленки A' тем больше отличается от поверхности частиц A, чем больше ее относительная толщина, а не абсолютное значение. Измеренная для больших частиц A' мало отличается от A даже при сравнительно толстой адсорбционной пленке, но для маленьких частиц эта толщина может существенно влиять на точность измерения удельной поверхности*.

* В работе [8] показано, что на величину поверхности пленки влияет и плотность упаковки частиц. Для сферических частиц поверхность пленки больше, чем поверхность частиц, если число их касаний меньше 4. Для числа касаний более 4 поверхность пленки, наоборот, меньше поверхности частиц.

Так как заранее размер частиц очень часто неизвестен, надо стремиться получить по возможности тонкую пленку, но все-таки такую, чтобы была обеспечена близость теплоты смачивания к величине ε для нормальной жидкости. Для воды ее оптимальная толщина известна, для других адсорбтивов она должна быть определена специальными исследованиями.

К этому же выводу приводит и второе соображение о возможности капиллярной конденсации между контактирующими частицами адсорбента (см. гл. 11). При высоком относительном давлении пара вероятность образования капиллярного конденсата намного возрастает. При этом им может блокироваться значительная доля поверхности частиц. Капиллярный конденсат сокращает поверхность определяемой методом теплот смачивания жидкой фазы и это сокращение может вносить существенную ошибку в определение A.

Метод теплот смачивания особенно пригоден для определения поверхности непористых материалов. Для пористых веществ, как правило, $A' < A$, причем эта разница тем больше, чем меньше размер пор. Причиной различия A' и A являются оба указанных фактора. Поэтому их строгий учет позволил Исирикяну [19] применить метод к ряду мезопористых образцов. При предварительной адсорбции толщина адсорбционной пленки в его опытах соответствовала примерно двум монослоям и капиллярная конденсация еще не начиналась.

Описанный метод важен как независимый метод определения удельной поверхности. Однако он мало пригоден для массовых измерений из-за того, что не обладает универсальностью и, кроме того, требует довольно чувствительной калориметрической аппаратуры, так как тепловые эффекты для грубодисперсных порошков могут быть малы по величине. Авторы [6] указывают, что "...абсолютный метод был разработан не для того, чтобы дать простую методику для общего пользования, а для того, чтобы иметь стандарт для измерения величины поверхности".

7.5. Метод БЭТ измерения удельной поверхности

В большинстве случаев величина поверхности твердых тел необходима для анализа процессов, происходящих на этой поверхности с участием молекул или атомов (адсорбция, катализ, гидратация, горение и т.д.). Гаркинс и Юра [6] пишут по этому поводу: "Когда цели, для которых определяется удельная поверхность твердого тела, связаны с действием молекул на его поверхности, по-видимому,

молекулы должны быть инструментом, лучше подходящим для ее измерения". Действительно, для этих случаев необходимо иметь данные не о геометрической поверхности твердого тела, а о его доступной для тех или иных молекул поверхности. Хотя разницей между ними для грубодисперсных систем можно пренебречь, она может оказаться существенной для высокодисперсных и микропористых материалов (см. гл. 13).

Если измерять величину поверхности с помощью молекул или атомов, нужно, казалось бы, уложить их на этой поверхности в один слой и подсчитать потом затраченное количество. Сама природа предоставила в наше распоряжение такого "укладчика" — явление адсорбции. С этой точки зрения наилучшим образом подходила бы хемосорбция. Хемосорбированные атомы или молекулы при определенных условиях одним слоем устилают поверхность и прямо "пересчитывают" поверхностные атомы твердого тела. Однако в силу указанных выше осложнений (специфичности хемосорбции и ее зависимости от чистоты поверхности), а также неясности во многих случаях механизма хемосорбции, этот способ измерений не привился в научной практике. Нужно было иметь универсальный метод, мало чувствительный к химической природе поверхности, условиям тренировки, наличию пор в твердом теле и другим факторам.

Таковым оказался метод, основанный на физической адсорбции. Конечно, как говорилось выше, физическая адсорбция зависит от величины поверхности. Важно было найти форму этой зависимости.

Эммет и Брунауэр [9], анализируя в 1937 г. форму изотерм физической адсорбции, обратили внимание на то, что после первоначального крутого подъема большинство изотерм замедляет рост адсорбции с ростом давления и в средней части изотермы этот подъем практически прямолинеен (см. рис. 5.2). После анализа нескольких характерных точек изотермы авторы остановились на точке начала прямолинейного подъема, предположив, что она отвечает завершению образования первого слоя, а сам подъем — началу заполнения второго слоя*.

Она была названа точкой Б. Обозначив соответствующую ей емкость монослоя a_m (в молях/г), они предложили вычислять удельную поверхность A по уравнению

* Следует отметить, что это предположение противоречит предложенной впоследствии авторами теории полимолекулярной адсорбции, в которой отвергается последовательное образование на поверхности молекулярных слоев адсорбата (см. гл. 5). Однако это практически не влияет на точность определения a_m.

$$A = a_m N \omega_m, \tag{7.4}$$

где N — число Авогадро, ω_m — площадь, приходящаяся на одну молекулу в монослое (далее мы рассмотрим методы определения этой величины). Опробовав несколько адсорбтивов для определения A этим эмпирическим методом, авторы остановились на адсорбции азота при температуре его кипения 77 К. Нужно сказать, что этот выбор был довольно удачным, и в настоящее время, спустя более 60 лет, азот успешно применяется для определения удельной поверхности.

В дальнейшем Эммет и Брунауэр вместе с Теллером [10] вывели уравнение полимолекулярной физической адсорбции, в котором, как было сказано в гл. 5, a_m является одной из констант, наиболее просто определяемой из линейной формы этого уравнения

$$\frac{P/P_0}{a(1-P/P_0)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} P/P_0 \tag{7.5}$$

при построении зависимости величины $\frac{P/P_0}{a(1-P/P_0)}$ от P/P_0. Следует обратить внимание на то, что для определения a_m по этому уравнению нет никакой необходимости строить изотерму адсорбции в таком широком интервале, в который бы обязательно входила эта величина. Как видно из уравнения (7.5), достаточно иметь лишь несколько экспериментальных точек (минимально две) в интервале применимости этого уравнения, в том числе в области покрытий, далеких от завершения монослоя. Такое определение a_m основано, следовательно, не на физическом достижении этой величины в опыте, а на ее теоретическом расчете на основании знания закономерностей возрастания адсорбции с увеличением давления.

Оказалось, что вычисленная таким образом емкость монослоя весьма близка к определенной по точке *Б*; расхождения обычно не превышают 10 %. Это означает, что можно пользоваться как тем, так и другим методом. В большинстве случаев, однако, в настоящее время a_m определяют по уравнению БЭТ вследствие того, что иногда встречаются случаи такого плавного перехода изотерм к прямолинейному участку, что точка *Б* трудно определима. Кроме того, во втором методе не требуется построения всей изотермы адсорбции и, следовательно, измерения многих экспериментальных точек (по крайней мере 6—8), а достаточно нескольких, минимально двух и даже одной, как будет показано далее.

7.6. Надежность определения a_m и ω_m

Как видно из уравнения (7.4), точность измерения удельной поверхности зависит от надежности определения двух величин — a_m и ω_m.

Грег и Синг [11] проанализировали правильность определения a_m на основе изучения литературных данных о форме кривых зависимости теплоты и энтропии адсорбции от ее величины и сделали заключение, что резкое изменение формы этих кривых наблюдается как раз при такой величине адсорбции, которая отвечает величине a_m. Действительно, как мы видели в гл. 6, дифференциальные теплоты адсорбции метанола, бензола, *н*-гексана круто падают либо после плавного уменьшения практически перестают изменяться при достижении величины a_m. Подобные кривые приведены и в работе [44] для адсорбции нормальных пентана, гептана и октана на графитированной саже. Все эти данные являются достаточным подтверждением правильности оценки a_m из уравнения БЭТ* с точностью до 10—15 %.

Сложнее дело обстоит с определением величины площади, приходящейся на одну молекулу при монослойном покрытии. Авторы метода БЭТ предложили ω_m рассчитывать теоретически на основе весьма грубых допущений из плотности ρ адсорбтива в жидком состоянии. Ход их рассуждений прост. Объем 1 г жидкого адсорбтива равен $1/\rho$, объем одного моля M/ρ, объем одной молекулы в жидкости $M/\rho N$. В этот последний входит как объем собственно молекулы, так и объем промежутков между молекулами в жидкости. Если доля "пустот" между молекулами составляет ε_v, то собственный объем одной молекулы равен

$$V_м = \frac{M}{\rho N}(1 - \varepsilon_v). \qquad (7.6)$$

Если считать форму молекул сферической, то

$$V_м = \frac{\pi d_м^3}{6}; \quad d_м = \sqrt[3]{\frac{6V_м}{\pi}} = \left[\frac{6}{\pi}\frac{M}{\rho N}(1 - \varepsilon_v)\right]^{\frac{1}{3}}, \qquad (7.7)$$

где $d_м$ — диаметр молекулы. Отсюда видно, что обращение авторов к плотности жидкого адсорбтива понадобилось им исключительно

* Аранович [38] указал, что метод БЭТ дает заниженные значения a_m на 10 % (для адсорбции бензола) по сравнению с его более точным уравнением, т.е. это расхождение находится в пределах указанной точности.

для того, чтобы определить диаметр его молекулы. Точность этого определения зависит от того, насколько правильно принято значение ε_v и насколько действительная форма молекул отличается от сферической [12]. Авторами [9] принято, что молекулы азота имеют сферическую форму и что они упакованы в жидкости наиплотнейшим образом, т.е. с координационным числом, равным 12 и $\varepsilon_v = 0{,}26$. Ни то, ни другое не соответствует действительности. Двухатомная молекула азота может быть вписана в эллипсоид с размерами $0{,}41 \times 0{,}3$ нм. Броуновское движение молекул в жидкости соответствует их случайному распределению в объеме, что несовместимо с плотнейшей упаковкой. Как показано Берналом и Кингом [13], ε_v для сферических молекул в жидкости близка к 0,35. Эллипсовидные молекулы азота находятся в трехмерном вращении и даже в твердом состоянии ε_v поэтому значительно больше и составляет 0,56 [14]. Расчет показывает, что в жидком состоянии $\varepsilon_v = 0{,}63$, т.е. намного большая, чем принятая в [9] величина $\varepsilon_v = 0{,}26$. Это означает, что сильно преуменьшенное значение ε_v приводит, согласно формуле (7.7), к сильно преувеличенному диаметру молекулы $d_м = 0{,}433$ нм.

Используя это значение, авторы [9] далее рассматривают упаковку молекул в монослое. Проекция молекулы на плоскость имеет значение $A_м = \frac{\pi d_м^2}{4}$.

Но молекулы на поверхности адсорбента также имеют промежутки. При доле этих промежутков ε_s площадь, занимаемая молекулой в монослое,

$$\omega_m = \frac{A_м}{1-\varepsilon_s} = \frac{\pi d_м^2}{4(1-\varepsilon_s)} = \frac{\pi}{4(1-\varepsilon_s)}\left[\frac{6}{\pi}\frac{M}{\rho N}(1-\varepsilon_v)\right]^{\frac{2}{3}}. \qquad (7.8)$$

В [9] принято также маловероятное предположение о плотнейшей упаковке молекул азота на поверхности, для которой $\varepsilon_s = 0{,}093$. В действительности, для случайного расположения молекул на поверхности ε_s значительно больше и по оценке в [12] равно 0,35. Преуменьшенное значение ε_s, как видно из формулы (7.8), приводит, наоборот, к преуменьшенному значению ω_m.

По чистой случайности для азота эти две ошибки почти точно компенсируют друг друга [12] и поэтому $\omega_m = 0{,}162$ нм^2, определенная авторами [9], оказалась приблизительно правильной. Для сферических одноатомных молекул аргона и криптона степень компенсации иная. Для них преувеличение $d_м$ при трехмерном враще-

нии строго сферических молекул не столь большое и преобладает ошибка от принятия чрезмерно плотной упаковки молекул на поверхности, что преуменьшает значение ω_m. Действительно, вычисленные из плотности жидкости ω_m для аргона и криптона 0,138 нм^2 и 0,152 нм^2 значительно меньше, чем определенные экспериментально (для большинства адсорбентов) 0,176 нм^2 и 0,21 нм^2 соответственно [12].

7.7. Сравнительные адсорбционные методы

В последнее время помимо метода БЭТ широко используются так называемые сравнительные методы определения удельной поверхности. В этом разделе будет изложена сущность этих методов и их приложения для определения величины поверхности твердых тел и исследования зависимости адсорбционных свойств от природы поверхности. Другие приложения для определения текстуры пористых тел будут рассмотрены в гл. 12 и 13.

7.7.1. Методы сравнения изотерм абсолютных величин адсорбции

Для того, чтобы четко разделить влияние геометрических (текстура адсорбента) и химических (природа поверхности) факторов на адсорбционные свойства, Киселев [18] более 40 лет назад предложил метод абсолютных величин адсорбции, в котором адсорбция относилась не к единице массы, как обычно принято, а к единице удельной поверхности. Благодаря этому появилась возможность сравнивать изотермы адсорбции на самых различных по текстуре и химии поверхности адсорбентах.

Из рис. 7.2 видно, что абсолютные величины адсорбции метанола на тонкопористом, крупнопористом алюмосиликагелях и непористом кварце, удельная поверхность которых различалась более чем на порядок, полностью совпадали в начальной области, а затем резко расходились из-за дополнительного поглощения пара за счет капиллярной конденсации в крупных порах (кривая *2*) и из-за чисто геометрических ограничений адсорбционного пространства в тонких порах (кривая *1*). Это сравнение наглядно показывает влияние текстуры на адсорбционные свойства. Более детально это влияние будет рассмотрено в гл. 11—13.

На рис. 7.3 показаны изотермы абсолютных величин адсорбции аргона на силикагеле, корунде и полипропилене. Из-за более высокого адсорбционного потенциала изотерма на корунде значитель-

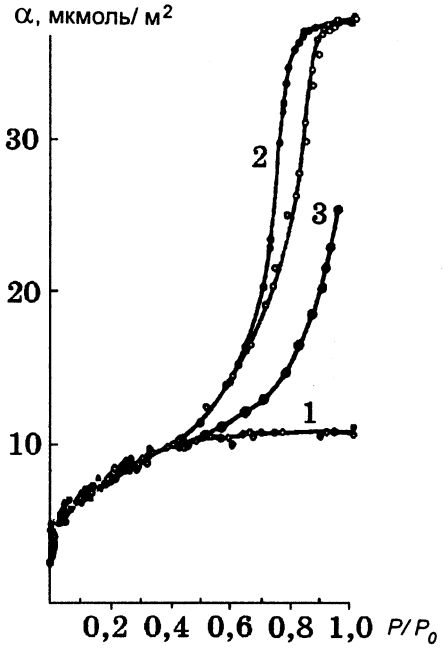


Рис. 7.2. Изотермы абсолютных величин адсорбции метанола на тонкопористом (*1*) и крупнопористом (*2*) алюмосиликагелях и на непористом кварце (*3*) [18].

но круче, чем на силикагеле и из-за более низкого адсорбционного потенциала для полипропилена она значительно положе.

Метод абсолютных величин адсорбции дает возможность простого определения удельной поверхности адсорбента на основе сопоставления его адсорбционных свойств со свойствами другого адсорбента, названного стандартным, с известной удельной поверхностью. Поскольку физическая адсорбция зависит главным образом от величины поверхности, то отношение величин адсорбции при каком-либо давлении можно с известной точностью считать равным отношению удельных поверхностей

$$\frac{a_{\text{и}}}{a_{\text{ст}}} \cong \frac{A_{\text{и}}}{A_{\text{ст}}}, \tag{7.9}$$

где $a_{\text{и}}$, $A_{\text{и}}$ — величина адсорбции и удельная поверхность исследуемого образца, а $a_{\text{ст}}$ и $A_{\text{ст}}$ — стандартного. Отсюда

$$A_{\text{и}} \cong \frac{a_{\text{и}} A_{\text{ст}}}{a_{\text{ст}}}. \tag{7.10}$$

Так как для стандартного образца абсолютная величина адсорбции

$$\alpha_{\text{ст}} = \frac{a_{\text{ст}}}{A_{\text{ст}}}, \tag{7.11}$$

то

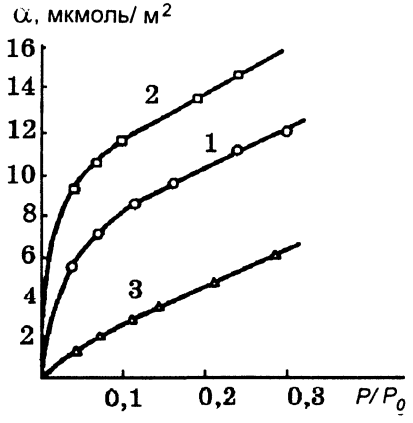


Рис. 7.3. Изотермы абсолютных величин адсорбции аргона на силикагеле (*1*), корунде (*2*) и полипропилене (*3*) [15].

$$A_{\text{и}} \cong \frac{a_{\text{и}}}{\alpha_{\text{ст}}}. \qquad (7.12)$$

Если для азота, наиболее часто используемого адсорбтива, $a_{\text{ст}}$ на гидроксилированном кремнеземе для $P/P_0 = 0{,}1$ равна 10,5 мкмоль/м^2 (см. табл. 12.1), то для силикагелей

$$A_{\text{и}} = \frac{a_{\text{и}}}{10{,}5}, \qquad (7.13)$$

где $a_{\text{и}}$ выражено в микромолях.

Таким образом, имея стандартную изотерму или таблицу стандартных величин (см. табл. 12.1—12.3), можно по одной точке изотермы определить удельную поверхность исследуемого образца [18]. Однако этот способ пригоден лишь для полностью аффинных изотерм, т.е. изотерм, которые изменением масштаба ординат могут быть полностью совмещены. Простой способ определения аффинности и методы определения удельной поверхности при ее отсутствии дают рассматриваемые ниже сравнительные методы.

7.7.2. Метод Дубинина и Заверина

В методе абсолютных величин адсорбции сравнивались изотермы, изображаемые в обычных координатах: адсорбция в функции от давления. Первыми, кто предложил иной выбор координат, были Дубинин и Заверина [20]. На оси абсцисс они откладывали величины

адсорбции для стандартного образца, и на параллельной, второй оси — соответствующие им значения относительного давления; на оси ординат — величины адсорбции для исследуемого образца при этих давлениях. Таким образом, их график изображал зависимость адсорбционных свойств одного образца от адсорбционных свойств другого. Если эти свойства были подобны (т.е. изотермы аффинны), график был прямолинеен, если они различались, получался криволинейный график. В случае аффинности тангенс угла наклона прямой линии равен отношению удельных поверхностей, что давало возможность при известной поверхности стандартного образца вычислить удельную поверхность исследуемого. К сожалению, эта работа осталась незамеченной и впоследствии де Бур и Липпенс предложили широко известный *t*-метод с аналогичным построением графиков.

7.7.3. *t*-Метод де Бура и Липпенса

В методе де Бура и Липпенса [21] при построении *V-t* графиков на оси абсцисс откладывались среднестатистические величины толщин адсорбционной пленки на стандартном образце, на оси ординат — адсорбированные объемы для исследуемого образца. Толщины адсорбционной пленки получены делением объема жидкого адсорбата (при допущении, что он имеет плотность нормальной жидкости) на удельную поверхность исследуемого образца. Для азота после преобразований получено

$$A = 1{,}547\frac{V_a}{t};\quad t = 1{,}547\frac{V_a}{A}\ \text{нм}, \tag{7.14}$$

где V_a — адсорбированный объем, мл НТД/г при данном давлении, A —удельная поверхность, $м^2/г$. Коэффициент 1,547 получен в результате перевода объема адсорбированного газа в объем жидкости и после соответствующего пересчета использованных единиц физических величин.

В качестве стандартных образцов авторы использовали гидроксиды и оксиды алюминия и построили единую для них кривую зависимости величин t от P/P_0 [36]. В другой работе этих авторов [37] экспериментальные данные по адсорбции азота на оксидах титана, циркония и магния, сернокислого бария и кремнезема сгруппированы в три универсальные *t*-кривые.

На рис. 7.4 показаны три типичные *V-t* —графика для трех образцов оксида алюминия [37]. Для образца бемитного оксида Bog750 получена прямая A, проходящая через начало координат. Это означает, что изотерма адсорбции азота на этом образце полностью аф-

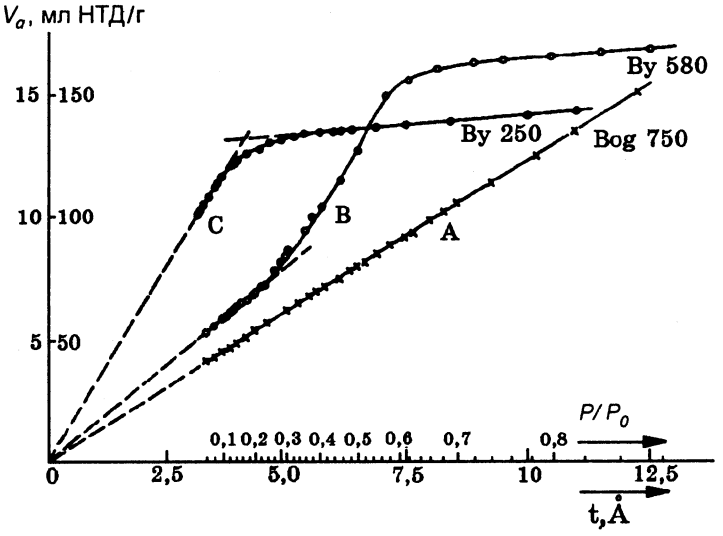


Рис. 7.4. V-t—графики для разных образцов оксида алюминия [37].

финна изотерме на стандартном образце. Удельная поверхность образца может быть вычислена из *V-t* —графика по уравнению

$$A = 1{,}547 \frac{V_a}{t}, \qquad (7.15)$$

где V_a / t — тангенс угла наклона прямой. Она равна 19,1 м^2/г.

Кривая *B* относится к байеритному оксиду By 580. Первый прямолинейный участок графика дает возможность вычислить общую поверхность образца 243 м^2/г. Последующее отклонение кривой в сторону бóльших величин адсорбции указывает на наличие дополнительного поглощения азота, отсутствующего в стандартном образце. Это капиллярная конденсация в мезопорах (см. гл. 11).

После их заполнения появляется вновь прямолинейный участок и соответствующая ему поверхность 20 м^2/г скорее всего является поверхностью крупных соматоидов байеритного оксида (см. гл. 9).

Наконец, из кривой *C* получена удельная поверхность 483 м^2/г для наиболее высокодисперсного образца оксида By 250, развитая в тонких порах. Их заполнение адсорбатом в результате чисто адсорбционного процесса (капиллярная конденсация отсутствует — нет подъема кривой) снова приводит к внешней поверхности соматоидов 20 м^2/г.

Из этих примеров видно, насколько богаче информация, которая может быть получена из этого (также как и из других) сравнительного метода. Во-первых, область прямолинейности позволяет убедиться, что изотерма (или ее участок) является действительно аффинной. Во-вторых, определение удельной поверхности производится не по одной точке, а по всему интервалу аффинности. В-третьих, удается отметить наличие дополнительного процесса — капиллярной конденсации. В-четвертых, появляется возможность выявить различные участки образца, последовательно заполняемые в ходе сорбционного процесса, и определить их удельную поверхность.

7.7.4. α_s-Метод Синга

В своем α_s-методе Синг [22] в качестве абсциссы предложил использовать не абсолютные, а относительные значения адсорбции на стандартном образце. Величины a адсорбции на нем он относил к адсорбции a_0 при $P/P_0 = 0{,}4$, мотивируя это тем, что при этом давлении заполнение микропор практически всегда заканчивается, а капиллярная конденсация еще не начинается. Отношения a/a_0 он предложил называть α_s-величинами и откладывать их на оси абсцисс α_s-графиков; на оси ординат — величины адсорбции a на исследуемом образце.

Как и в других сравнительных методах, прямолинейный α_s-график, проходящий через начало координат, означает полную аффинность изотерм адсорбции на исследуемом и стандартном образцах, что дает возможность определить полную удельную поверхность образца из тангенса угла наклона прямой tg α и удельной поверхности стандартного образца.

$$A_{\text{иссл}} = \operatorname{tg} \alpha \cdot A_{\text{ст}}. \qquad (7.16)$$

Аналогичные определения могут быть сделаны и для части поверхности из линейных отрезков α_s-кривой.

Так как главное условие — аффинность изотерм — не подразумевает их форму, то такие определения, в отличие от метода БЭТ, могут быть сделаны для очень пологих и даже вогнутых изотерм. Кроме того, Синг [11] обратил внимание на то, что его метод (как и остальные) не требует никаких предположений о величинах молекулярной площади адсорбата* и не требует описания экспериментальных изотерм ни уравнением БЭТ, ни любым другим.

* Наоборот, как будет показано далее, с помощью сравнительных методов можно определить экспериментально действительную величину этой площади.

Таблица 7.1

Удельные поверхности непористых образцов кремнезема, определенные методом БЭТ и α_s-методом из изотерм адсорбции азота (77 К) и тетрахлорида углерода (198 К) [22]

Образец	$A(N_2)$, $м^2/г$		$A(CCl_4)$, $м^2/г$	
	по БЭТ	по α_s	по БЭТ	по α_s
Франсил	38,7	—	18	—
ТК-70	36,3	35,6	27	35,8
ТК-800	154	153	69	153
Аэросил-200	194	193	116	190

Остановимся несколько подробнее на первом из указанных преимуществ сравнительных методов на примере работ Синга [22], в которых изучалась адсорбция азота и тетрахлорида углерода на четырех непористых образцах кремнезема, указанных в табл. 7.1.

Изотермы адсорбции CCl_4 на них относятся к III типу, т.е. имеют вогнутую начальную часть. Это означает, что метод БЭТ в этом случае может давать значительные ошибки и поэтому вообще не применяется для подобных изотерм. Однако сравнение трех из них с четвертой для франсила, который играл роль стандартного образца и поверхность которого была надежно определена по азоту, показало, что α_s-графики во всех случаях — линейные, т.е. изотермы — аффинные. Это дало возможность определить их удельные поверхности, которые оказались в хорошем согласии с величинами, найденными (для проверки) методом БЭТ по азоту, тогда как применение метода БЭТ к изотермам адсорбции CCl_4 дало явно неправдоподобные величины. Этот вывод может быть полезным при определении удельной поверхности адсорбентов и катализаторов в лабораториях, не располагающих возможностями измерения изотерм адсорбции азота и аргона (например, в заводских лабораториях предприятий, не располагающих жидким азотом). В этом случае вполне достаточны измерения адсорбции какого-либо адсорбтива при комнатной температуре, причем не важно, какой вид имеют изотермы. Необходимо иметь в своем распоряжении лишь стандартный образец с надежно определенной удельной поверхностью.

7.7.5. Сравнительный метод

Заграфская, Карнаухов и Фенелонов [17] предложили на оси абсцисс сравнительного графика откладывать абсолютные величины адсорбции на стандартном образце. Дело в том, что в любом из

перечисленных выше методов определение удельной поверхности стандартного образца является обязательным условием, без которого удельная поверхность исследуемого образца не может быть измерена. Как было видно из приведенных формул, эта последняя вычислялась из тангенса угла наклона любого графика с помощью того или иного сомножителя.

Авторы метода нашли возможность упростить задачу и ввести поверхность стандартного образца, раз уж ее определение обязательно, в абсциссу сравнительного графика, деля на эту поверхность величины адсорбции на стандартном образце и получая таким образом абсолютные величины адсорбции. Они видели преимущество такого метода в том, что в этом случае не требуется никаких допущений о плотности жидкого адсорбата как в t-методе или введения нормирующего делителя как в α_s-методе, а тангенс наклона сравнительного графика непосредственно равен удельной поверхности образца. Кроме того, поверхность эталона могла быть определена любым независимым методом и тогда удельная поверхность исследуемого образца приобретала статус независимо определенной*.

Как и в других методах, ось абсцисс имеет вторую шкалу — шкалу давлений — для откладывания на оси ординат величин адсорбции на исследуемом образце.

Тривиальный случай определения удельной поверхности, когда прямолинейный сравнительный график проходит через начало координат, рассматривался выше. Особый интерес вызывают случаи неаффинности изотерм из-за различной природы поверхности сравниваемых образцов. Оказалось, что удельная поверхность в этих случаях также может быть определена, а кроме того, сравнительный метод дает возможность проверить метод БЭТ и усовершенствовать его применение.

Как правило, следствием неаффинности изотерм являются выпуклые (когда адсорбция на исследуемом образце сильнее, чем на стандартном) или вогнутые (когда адсорбция на исследуемом образце слабее, чем на стандартном) сравнительные графики, причем их криволинейность наблюдается в основном в мономолекулярной области. В полимолекулярной области (а точнее, как это было видно в разд. 7.4, после адсорбции двух монослоев) исчезает влияние химической природы поверхности на адсорбцию вследствие экранирования силового поля поверхности нижележащими слоями адсорбата и приращения абсолютных величин адсорбции с увели-

* Это же относится и к любому другому сравнительному методу, хотя их авторы предпочитали метод БЭТ для измерения удельной поверхности эталона.

чением давления в этой области становятся одинаковыми на сравниваемых образцах, т.е. график становится прямолинейным. Это дает возможность из наклона этой части графика определить удельную поверхность исследуемого образца. Действительно, уравнение прямой, экстраполированной к оси ординат, в этом случае

$$a = A \cdot \alpha \pm b, \tag{7.17}$$

где b — начальная ордината: плюс относится к выпуклым графикам, минус — к вогнутым; A является тангенсом угла наклона прямой.

Необходимо специально подчеркнуть, что такое определение является независимым от метода БЭТ, так как в последнем используются величины адсорбции в основном в мономолекулярной области изотермы, в сравнительном методе — в полимолекулярной области.

Влияние химической природы поверхности хорошо видно из рис. 7.5, на котором сравниваются величины адсорбции азота на исходном (ось абсцисс) и модифицированном предадсорбцией мета-

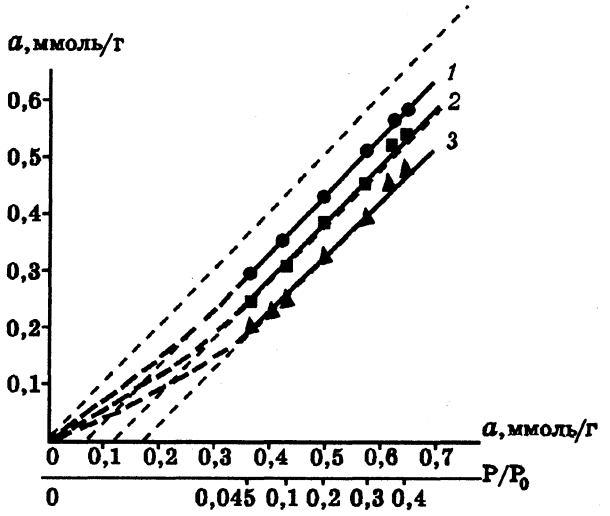


Рис. 7.5. Сравнительный график для адсорбции азота на кварце, модифицированном различными количествами предадсорбированного метанола.

Содержание метанола в долях монослоя 0,46 (*1*), 0,84 (*2*), 1,4 (*3*). Абсцисса — адсорбция азота на исходном (немодифицированном) образце. Построен по данным [26].

нола (ось ординат) кварце [16]. Видно, что по мере увеличения количества модификатора адсорбция азота в ее абсолютном выражении уменьшается, однако приращение величин адсорбции в полимолекулярной области остается таким же, как на исходном кварце. Поскольку приращения величин адсорбции находятся в прямой зависимости от удельной поверхности, это означает, что тонкий слой модификатора не изменил ее величину для кварца, а также то, что эта область может быть использована для независимого от метода БЭТ определения удельной поверхности. Применение метода БЭТ для модифицированных образцов (когда используется начальная область изотермы) приводит к явным ошибкам. Например, при увеличении степени покрытия поверхности модификатором от 0 до 1,4 формально вычисленная $A_{БЭТ}$ уменьшалась от 41 до 27 м^2/г, если применять стандартное значение $\omega_m(N_2) = 0{,}162$ нм^2. Очевидно, при модифицировании поверхности упаковка молекул в монослое становится значительно более рыхлой и величина $\omega_m(N_2)$ должна быть принята большей.

Другая иллюстрация [15] приведена на рис. 7.6, где показаны сравнительные графики для адсорбции аргона на корунде и полипропилене (изотермы адсорбции были показаны на рис. 7.3). График для корунда в мономолекулярной области оказался выпуклым, для полипропилена — вогнутым, в полимолекулярной области — прямолинейным для обоих адсорбентов. Из наклона этих линейных частей была определена их удельная поверхность, которая для корунда оказалась на 17 % меньше, чем определенная методом БЭТ, а для полипропилена — на 28 % больше. Это означает, что действительная упаковка молекул в монослое на корунде более плотная, а на полипропилене более рыхлая, чем на стандартном образце — силикагеле, т.е. стандартное значение молекулярной пло-

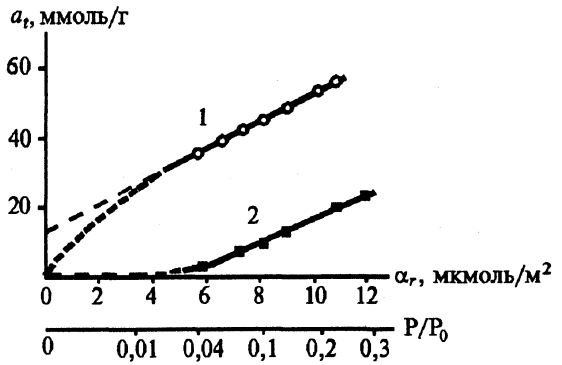


Рис. 7.6. Сравнительный график для адсорбции аргона на корунде (*1*) и полипропилене (*2*) [25].

На оси абсцисс — абсолютные величины адсорбции на силикагеле.

щади для аргона 0,176 нм^2 должно быть скорректировано в обоих случаях. Для корунда необходимо принять значение 0,15 нм^2, для полипропилена 0,23 нм^2.

7.7.6. Экспериментальное определение молекулярных площадей

В работах [15,16] было выполнено экспериментальное определение молекулярных площадей азота, аргона и криптона на основе рассмотренного выше подхода.

Молекулярную площадь адсорбата в монослое можно определить для данного конкретного адсорбента, разделив величину его поверхности $A_н$, определенную независимым методом на емкость монослоя a_m, вычислив ее по уравнению БЭТ из измерений адсорбции на исследуемом адсорбенте:

$$\omega_m = \frac{A_н}{Na_m}. \qquad (7.18)$$

По мнению авторов, наилучшим независимым методом для определения $A_н$ является абсолютный метод теплот смачивания. Однако, если в распоряжении экспериментатора нет этого метода, требующего для грубодисперсных порошков чувствительную аппаратуру, то можно воспользоваться сравнительным методом, привлекая в качестве стандартных опубликованные данные по адсорбции трех указанных газов на образце, поверхность которого определена тем же абсолютным методом. Из этих данных вычисляются величины α (в молях/м^2), откладываемые на оси абсцисс сравнительных графиков, по наклону которых определяется $A_н$ для использования ее в уравнении (7.18)*.

Примером такой процедуры было использование данных по адсорбции N_2, Ar, Kr [29] на образце анатаза, поверхность которого была определена методами электронной микроскопии и теплот смачивания и составляла 13,1 и 13,8 м^2/г соответственно.

---

* Можно предложить два упрощенных способа таких определений, не претендующих на высокую точность. Один из них состоит в использовании одной единственной изотермы адсорбции. $A_н$ определяется из ее полимолекулярной области с помощью сравнительного метода, a_m — из ее начальной области по уравнению БЭТ. Другой способ состоит в использовании стандартных абсолютных величин адсорбции (см. табл. 12.1 и 12.2), необходимых для построения сравнительных графиков. В обоих способах поверхность стандартного образца определяется не независимым методом, а методом БЭТ с помощью адсорбата, нечувствительного к химической природе поверхности.

Вычисленные величины α (с использованием значения 13,8 м^2/г) были отложены на оси абсцисс сравнительных графиков, а на оси ординат — величины адсорбции на 19 образцах адсорбентов и катализаторов с разной природой поверхности. Чтобы не усложнять рис. 7.7, представлены только некоторые из полученных графиков. Их анализ показал, что изученные системы можно разбить на три группы.

В первой, наиболее многочисленной, изотермы адсорбции оказались аффинными изотермам адсорбции на стандартном образце во всем изученном интервале давлений; прямолинейные сравнительные графики в этом случае проходят через начало координат. В эту группу входят: 1) аргон на всех силикагелях и аэросиле независимо от степени гидроксилирования их поверхности (семь образцов, из них два на рис. 7.7, *а* — силикагель гидроксилированный, образец *6*, и дегидроксилированный *7*), на порошках металлов палладия, железа (образец *13*) и платины; 2) азот на шести образцах гидроксилированного силикагеля (рис. 7.7, *б* образец *6*) и аэросиле (образец *4*), γ-оксиде алюминия, термической саже; 3) криптон на силикагеле и θ-оксиде алюминия (рис. 7.7, *в* образцы *3* и *9*). Молекулярные площади в этой группе близки к величине $\omega_m^{N_2} = 0{,}16$ нм^2 и согласованным с ней значениям $\omega_m^{Ar} = 0{,}18$ нм^2 и $\omega_\mu^{Kr} = 0{,}21$ нм^2. Поверхности $A_{БЭТ}$ и A_α практически совпадают.

Во второй группе сравнительные графики для аргона на полипропилене (см. рис. 7.7, *а*, образец *18*) и тефлоне; для азота на тефлоне и дегидроксилированном силикагеле (рис. 7.7, *б*, образцы *7* и *19*); для криптона на полиэтилене и полипропилене (рис. 7.7, *в*, образцы *16* и *18*) имеют вогнутую форму. В этой группе $A_{БЭТ}$ значительно меньше A_α, а ω_m значительно больше принятых стандартных величин. Более рыхлая упаковка молекул азота на дегидроксилированных кремнеземах, а также аргона, азота и криптона на органических полимерах отвечает меньшей энергии адсорбции на этих адсорбентах и, соответственно, меньшей величине константы C уравнения БЭТ.

В третьей группе сравнительные графики имеют выпуклую форму. Это графики для адсорбции аргона, азота на образце корунда (рис. 7.7, *а* и 7.7, *б*, образец *10*), и криптона на образце рутила *11* (рис. 7.7, *в*). Для этих систем $A_{БЭТ} > A_\alpha$, а если A_α принять за достоверные величины, то ω_m имеют значения меньшие, чем стандартные.

Вычисленные на основе проведенных измерений величины молекулярных площадей суммированы в табл. 7.2. Из нее видно, что для большинства изученных образцов ω_m имеют значения для азота 0,16 нм^2, для аргона 0,18 и для криптона 0,21 нм^2. Вместе с

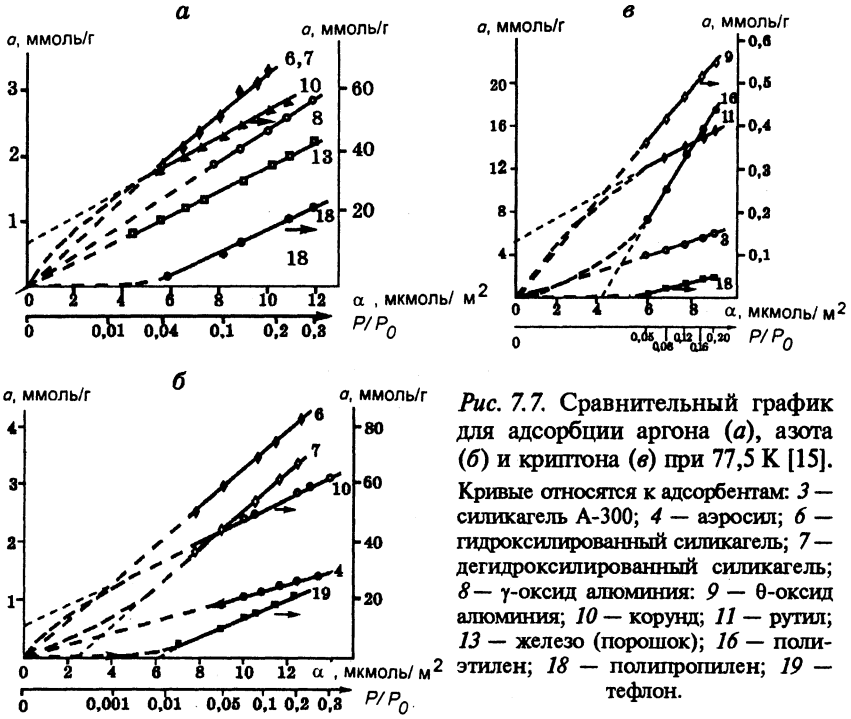


Рис. 7.7. Сравнительный график для адсорбции аргона (*а*), азота (*б*) и криптона (*в*) при 77,5 K [15]. Кривые относятся к адсорбентам: *3* — силикагель А-300; *4* — аэросил; *6* — гидроксилированный силикагель; *7* — дегидроксилированный силикагель; *8* — γ-оксид алюминия: *9* — θ-оксид алюминия; *10* — корунд; *11* — рутил; *13* — железо (порошок); *16* — полиэтилен; *18* — полипропилен; *19* — тефлон.

тем, для некоторых поверхностей, как сказано выше, эти значения иные. Стоит обратить внимание на то, что на дегидроксилированных кремнеземах, в отличие от гидроксилированных, молекула азота занимает площадь 0,21 нм^2, а аргон и криптон нечувствительны к наличию гидроксильных групп на поверхности.

Таблица 7.2

Экспериментально определенные молекулярные площади азота, аргона и криптона

Адсорбенты	$\omega_m(N_2)$	$\omega_m(Ar)$	$\omega_m(Kr)$
Гидроксилированный силикагель, термическая сажа, γ-Al_2O_3, θ-Al_2O_3	0,16	0,18	0,21
Дегидроксилированный силикагель	0,21	0,18	0,21
Анатаз	0,16	0,18	0,22
Порошки Pd, Fe, Pt	—	0,18	—
Корунд	0,13	0,15	—
Органические полимеры:			
полиэтилен	0,22	—	0,30
полипропилен	0,24	0,23	0,28
тефлон	0,28	0,25	—

На корунде молекулы азота и аргона расположены в монослое плотнее, а на органических полимерах значительно более рыхло, чем на большинстве адсорбентов. Возможно, отклонения от стандартных значений будут найдены и для других систем. Их можно ожидать, в частности, для физически и химически модифицированных поверхностей. Во всяком случае, скорректированные значения ω_m позволят повысить точность метода БЭТ.

7.7.7. Некоторые выводы из экспериментального исследования специфичности физической и химической адсорбции

Результаты изложенного в предыдущем разделе исследования подтверждают малую специфичность физической адсорбции азота, аргона и криптона на большинстве адсорбентов. Однако для некоторых из них специфичность проявляется вполне определенно, в частности, для корунда, рутила и органических полимеров. Яркие примеры специфичности были отмечены в работах Киселева и сотр. [24]. Так, при химическом модифицировании поверхности силикагеля триметилхлорсиланом адсорбция криптона уменьшалась в 1,5 раза. Еще большее уменьшение — в несколько раз — наблюдали при адсорбции паров бензола, воды, метанола и *n*-гексана [39]. При деструкции поверхностных комплексов сажи прокаливанием адсорбция воды и метанола уменьшалась в несколько раз [40]. Физическое модифицирование поверхности саж и кварца полисилоксаном и метанолом также значительно уменьшает адсорбцию азота [26, 41, 42]. Как показано в предыдущих разделах, сравнительный метод дает прекрасную возможность четко выявить случаи специфической адсорбции.

Чем вызвана специфичность, приводящая к различиям в плотности упаковки адсорбированных молекул? Нет сомнений, что определяющим фактором является энергия адсорбции. Последняя может варьировать как из-за качественного изменения взаимодействий адсорбат—адсорбент (изменение вклада дисперсионной, ориентационной и индукционной составляющих), так и из-за количественной характеристики адсорбента (изменение концентрации силовых центров на поверхности и в приповерхностном слое).

Роль энергии адсорбции в плотности упаковки адсорбированных молекул косвенно видна из зависимости молекулярных площадей ω_m от энергетической константы $C_{БЭТ}$. Впервые эта зависимость была изучена [43] для *n*-пентана. В работе [15] она исследована для адсорб-

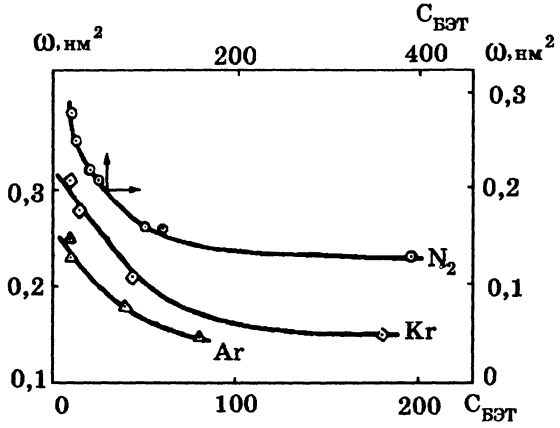


Рис. 7.8. Зависимость молекулярных площадей от константы $C_{БЭТ}$ для азота, аргона и криптона.

ции азота, аргона и криптона (рис. 7.8). Видно, как увеличивается площадь, занимаемая молекулой этих адсорбатов в монослое при уменьшении $C_{БЭТ}$, т.е. при уменьшении энергии адсорбции.

7.8. Сопоставление метода БЭТ с некоторыми независимыми методами

Наилучшим критерием надежности метода является, конечно, сопоставление с другими, независимыми методами. Наиболее часто такие сопоставления делались с визуальным методом. Однако измерение поверхности по размеру частиц, как указывалось, может быть надежным лишь при соблюдении нескольких условий. Для указанных сопоставлений мало пригодны порошкообразные образцы вследствие возможных отклонений от идеальной геометрической формы и шероховатости поверхности. С этой точки зрения наиболее подходящи стеклянные шарики [27], стеклянные волокна [28], на которых измерялась адсорбция азота. Оказалось, что для первых $A_{БЭТ}$ отличалась от визуально измеренной поверхности меньше, чем на 5 %, для вторых — всего на 2 %. Сопоставления для других систем, для которых указанные условия не соблюдены (кристаллы меди и цинка, высокодисперсный кварц, сажа, анатаз, оксид цинка и др. [11]) показали значительно бóльшие расхождения — до 15÷20 %, что вполне естественно.

Весьма интересны сопоставления, сделанные с абсолютным методом теплот смачивания. Пикеринг и Экстром [29] изучили адсорбцию азота на образце анатаза, предоставленного им Гаркинсом и Юра, поверхность которого, определенная абсолютным методом, составляла 13,8 $м^2/г$ [6]. $A_{БЭТ}$, определенная по этому адсорбтиву, составляла 13,7 $м^2/г$, т.е. почти точно совпадала, а поверхность, определенная по электронно-микроскопическим снимкам, равнялась 13,1 $м^2/г$, хотя, как было сказано, это последнее определение не совсем надежно.

Аналогичное сопоставление сделали Роукерол с сотр. [7] для 11 адсорбентов разной природы. Поверхность, определенная по абсолютному методу, отличалась от $A_{БЭТ}$ (по азоту) в среднем на 7 %.

Таким образом, сопоставления, проведенные наиболее надежно, показывают, что абсолютная точность метода БЭТ в большинстве случаев не меньше, чем 10 %. Указываемая в разных обзорах (см., например, [11, 30]) погрешность 15—20 %, по-видимому, преувеличена, так как в них принимались в расчет ненадежные измерения поверхности визуальным методом. Однако есть случаи, подобные приведенному в предыдущих разделах, когда погрешность может быть значительной из-за влияния химической природы поверхности. К счастью, они не очень часты.

Необходимо отметить, что потребность в абсолютных измерениях поверхности довольно мала. Чаще всего исследователей интересует изменение ее величины при варьировании условий приготовления, при работе адсорбентов и катализаторов в промышленных аппаратах, при старении, спекании или в каких-либо иных процессах. Во всех этих случаях (если природа поверхности неизменна) ошибки, обусловленные допущениями метода, остаются примерно постоянными и относительная точность определяется только экспериментальной точностью измерений величины адсорбции, которая для разных установок варьирует в пределах от 0,5 до 3 %.

7.9. Современная практика определения удельной поверхности методом БЭТ

Можно сказать, что метод БЭТ определения удельной поверхности выдержал проверку временем. Более чем шестидесятилетняя практика применения превратила его в международный стандартный метод. Если в первые годы наряду с ним применялись и другие методы, то теперь этот метод практически стал монопольным. Во множестве публикуемых работ приводятся данные об удельной поверхности твердых тел, определенные именно им.

Хотя основы метода остались теми же, практика его применения значительно изменилась.

1. В первые годы после того, как был предложен метод БЭТ, во многих работах пытались применять другие, кроме азота, адсорбтивы: аргон, криптон, кислород, CO_2, CO, бензол, вода, метанол и многие другие. Перечень этих адсорбтивов и величины ω_m для них приведены в обзоре Мак-Клеллана и Харнсбергера [31]. В настоящее время используются почти исключительно азот, аргон и криптон.

2. Расширен диапазон дисперсности материалов, для которых возможно применение метода БЭТ. Брунауэр в своей книге [30] указывал, что самая малая, достаточно точно измеренная величина поверхности составляет 0,15 $м^2/г$. Этот предел зависит от экспериментальной точности измерений и определяется соотношением количества адсорбтива на поверхности и в объеме "мертвого пространства" установки (см. гл. 3). В случае, когда применяется азот, адсорбция измеряется до давлений около 33 кПа (250 торр) и при малых поверхностях доля поглощенного адсорбтива по отношению к его количеству в мертвом объеме очень мала и измеряется неточно. Вутеном и Брауном [32], а затем Биби с сотр. [33] этот недостаток преодолен тем, что используется адсорбтив с малой упругостью насыщенного пара P_0. Для криптона, в частности, $P_0 = 0{,}35$ кПа (2,6 торра), а измерения удельной поверхности ведутся при еще меньшем давлении — до 0,13 кПа (1 торр). Это значит, что для этого адсорбтива его количество в "мертвом" объеме меньше примерно в 250 раз, хотя количество на поверхности почти такое же, как для азота. Этим приемом удалось снизить потолок измерений A с 0,15 до 0,01 $м^2/г$, т.е. до 100 $см^2/г$. Изменив же конструкцию адсорбционной установки, а именно, сильно уменьшив объем "мертвого" пространства за счет применения компактных датчиков давления (вместо громоздких приборов, заполненных ртутью), получили возможность измерять поверхность загруженного образца площадью всего 10 $см^2$.

3. Получили сильное развитие экспресс-методы из-за во много раз возросшей потребности в измерениях удельной поверхности. За рубежом выпускаются фирменные автоматические приборы, работающие без участия оператора круглые сутки и с помощью ЭВМ выдающие готовый результат. Вместо этих дорогих приборов в нашей стране широко применяется хроматографическая методика. Так, в методе термической десорбции аргона [34] (см. гл. 3 и разд. 7.10) количество поглощенного адсорбтива автоматически определяется интегратором, а совмещение операций тренировки и предваритель-

ной адсорбции аргона одновременно на шести образцах позволило довести производительность установки до 18 образцов в одну рабочую смену. При этом чувствительность метода находится на уровне лучших статических приборов или даже немного выше, чем у них. Например, в работе [23] хроматографическим методом измерена поверхность всего 6 $см^2$.

4. Упрощена методика расчетов. Если для вычисления удельной поверхности обычно использовалось 5—6 экспериментальных точек для того, чтобы построить соответствующий график и определить обе константы уравнения БЭТ, то теперь часто используют одноточечный метод Темкина [35], суть которого заключается в том, что константа C этого уравнения для данного адсорбтива принимается постоянной, независимой от природы адсорбента. Так, для аргона принято постоянным среднее значение этой константы, равное 50 [34]. Тогда в уравнении БЭТ требуется определить только одну константу a_m и оно может быть преобразовано к виду

$$a_m = a\left(1 - P/P_0\right)\left(1 + \frac{P/P_0 - 1}{C}\right). \qquad (7.19)$$

Таким образом, измерив всего одну точку изотермы, т.е. получив величину a при каком-либо P/P_0, можно по этому уравнению вычислить a_m, а затем и A. Как показал анализ, отклонение принятой константы C от действительной вносит очень небольшую погрешность в определение A, экспериментальная же и расчетная работа намного упрощается. Кроме того, отпадает необходимость в построении графиков БЭТ.

Именно такая методика расчетов принята в большинстве работающих в нашей стране установок по методу термической десорбции, хотя, в принципе, по этому методу можно настраивать аппаратуру на работу по ступенчато повышающемуся парциальному давлению адсорбтива и, таким образом, получать несколько точек изотермы.

Перенастройка на другое давление вызывает, однако, дополнительный расход времени, связанный с установлением стационарного потока смеси и точным определением нового парциального давления. При одноточечном методе однажды установленный состав смеси сохраняется длительное время с периодической проверкой. Измеренная прибором при данном P/P_0 величина адсорбции для каждого образца дает одну точку изотермы, по которой затем вычисляется удельная поверхность. Конечно, точность одноточечного метода несколько ниже, чем многоточечного. Это объяс-

няется тем, что при неизбежном для любых измерений разбросе точек в нем учитывается только одно экспериментальное значение, тогда как для многих точек изотерма проводится с усреднением этих значений. Однако для решения многих задач, как показала практика многочисленных определений в Институте катализа, точность этого метода вполне достаточна.

7.10. Хроматографический метод термической десорбции

Остановимся несколько подробнее на методе термической десорбции (МТД), широко применяемом для определения удельной поверхности. Экспериментальная часть этого метода описана в гл. 3.

Напомним, что в этом методе смесь адсорбтива (азота или аргона) с газом-носителем (гелием) постоянного состава пропускают через адсорбент до установления адсорбционного равновесия, что фиксируется выходом пера самописца на нулевую линию. Затем повышением температуры десорбируют поглощенный адсорбат в поток этой смеси. Количество адсорбированного или десорбированного газа определяют по площади выписанных пиков или специальным прибором — интегратором. Каждому опыту, проведенному при определенном парциальном давлении адсорбтива в смеси, соответствует одна точка изотермы.

Определение удельной поверхности методом термической десорбции имеет ряд существенных преимуществ по сравнению со статическими методами.

1. Простота монтажа и эксплуатации установок позволяет в короткое время организовать измерение удельной поверхности в исследовательских институтах и особенно в заводских лабораториях, что дает возможность обеспечить производственный контроль за получением и эксплуатацией адсорбентов и катализаторов.
2. Определение удельной поверхности одноточечным МТД производится в несколько раз быстрее, чем в статических условиях. Определение поверхности одного образца (5—10 точек на изотерме) занимает на статической установке не менее 3 ч, на хроматографической установке, описанной в [34], — 20—25 мин.
3. Хроматографические установки чувствительнее вакуумных статических вследствие высокой чувствительности современных детекторов.
4. Хроматографические установки легко поддаются автоматизации и обеспечивают непрерывную запись адсорбционных изменений.

5. Достаточный набор шкал разной чувствительности дает возможность без перегрузки образцов измерять их удельную поверхность, различающуюся на несколько порядков, что особенно удобно при работе с материалами, о которых нет никаких, даже ориентировочных, данных.
6. Хроматографические установки, в отличие от вакуумных стеклянных, не содержат ртути, поэтому работа на них безопасна.
7. Особо следует отметить преимущество МТД перед другими хроматографическими методами. Если в большинстве последних точность измерений зависит от выполнимости условий равновесной хроматографии, то в МТД каждая точка изотермы измеряется примерно с той же точностью, что и в статических методах благодаря тому, что выход пера самописца на нулевую линию гарантирует достижение адсорбционного равновесия. Действительно, если над адсорбентом непрерывно проходит смесь постоянного состава, т.е. с постоянным парциальным давлением адсорбтива, то это равнозначно тому, что над адсорбентом имеется газ определенного равновесного давления.

К недостаткам метода следует отнести некоторую громоздкость эксперимента при измерении изотермы, состоящей из нескольких или многих точек. Изменение парциального давления адсорбтива осуществляется изменением соотношения скоростей двух потоков: газа-носителя и адсорбтива и, как было сказано, требует времени для установления их стационарных значений. В статических установках изменение давления адсорбтива достигается простым его добавлением (адсорбция) и убылью (десорбция) в объеме установки. Поэтому МТД в описанном в гл. 3 варианте особенно пригоден как экспресс-метод для массовых определений удельной поверхности по одной точке изотермы; для подробного измерения изотермы более пригодны статические методы.

Недавно в Институте катализа Сибирского отделения РАН разработан на том же принципе и подготовлен к серийному производству прибор "Сорбтомер-3.1", особенностью которого является оригинальная конструкция блока адсорбера, позволяющая в автоматическом режиме многократно выполнять операции "адсорбция—десорбция" без механической смены печи и сосуда Дьюара. Это дает возможность автоматически повторять измерения до получения совпадающих с заданной точностью результатов, на основании которых рассчитывается удельная поверхность. В приборе использованы высокоточная система автоматического приготовления и дозирования гелий-аргоновой смеси, высокостабильный катарометр и система управления и обработки результатов на базе

однокристальной ЭВМ со световой и звуковой индикацией операций дегазация — адсорбция — десорбция, цифровой дисплей и соответствующая функциональная и цифровая клавиатура. Все это существенно повышает достоверность полученной информации и делает прибор надежным и удобным в работе. Его калибровка осуществляется с помощью стандартных образцов.

7.11. Оценка двух независимых адсорбционных методов

Как было показано в первых разделах настоящей главы, методы визуальный, по скорости растворения и по теплотам смачивания имеют ограниченное применение из-за того, что они наиболее подходящи лишь для порошкообразных материалов, поэтому эти методы каждый в отдельности, а еще лучше, совместно, наиболее пригодны для изучения стандартных образцов, которые для многих целей должны быть непористыми.

По существу, имеется лишь два альтернативных универсальных (т.е. пригодных для любых образцов) метода: метод БЭТ и сравнительный метод. В разд. 7.7.5 указывалось, что сравнительный метод, будучи независимым от природы поверхности образцов, даже более надежен, чем метод БЭТ, особенно в тех случаях, когда эта природа точно неизвестна из-за возможных неконтролируемых загрязнений. Однако сравнительный метод требует проведения большего числа измерений, поскольку для выяснения формы изотермы желательно получение по крайней мере 8—10 точек. Кроме того, нельзя не считаться с тем, что метод БЭТ, как говорилось, превратился в международный стандартный метод, для него разработаны и производятся фирмами специальные приборы, действующие по специальным программам. Разработаны также хроматографические приборы, отлажена соответствующая методика измерений и расчетов. Поэтому наиболее оптимальным является вариант сохранения ведущей роли метода БЭТ и, вместе с тем, его усовершенствование с помощью сравнительного метода. Как было показано, недостатком метода является его чувствительность в некоторых случаях к химической природе поверхности. Она проявляется в том, что в этих случаях величины молекулярных площадей заметно отклоняются от стандартных значений. Корректировка этих значений с помощью метода теплот смачивания и сравнительного метода позволяет повысить надежность стандартного метода БЭТ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Langmuir I.** // J. Amer. Chem. Soc. — 1918. — Vol. 40. — P. 1361.
2. **Benton A.** // J. Amer. Chem. Soc. — 1926. — Vol. 48. — P. 1850.
3. **Wolff H.** // Z. Angew. Chem. — 1922. — Bd. 35. — S. 138.
4. **Palmer W.G., Clark R.E.D.** // Proc. Roy. Soc. — 1935. — Vol. A-149. — P. 360.
5. **Лепинь Л.К., Локенбах А.К., Тетере А.П. и др.** // XI Менделеевск. съезд. Реф. докл. и сообщ. № 3. — М.: Наука, 1975. — С. 58.
6. **Harkins W.D., Jura G.** // Amer. Chem. Soc. — 1944. — Vol. 66. — P. 919, 1362.
7. **Partyka S., Rouquerol F., Rouquerol J.** // J. Coll. Interface Sci. — 1979. — Vol. 68. — P. 21.
8. **Карнаухов А.П., Киселев А.В.** // Журн. физ. химии. — 1960. — Т. 34. — С. 2146.
9. **Emmett P.H., Brunauer S.** // J. Amer. Chem. Soc. — 1937. — Vol. 59. — P. 1553.
10. **Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.** // J. Amer. Chem. Soc. — 1938. — Vol. 60. — P. 309.
11. **Грег С., Синг К.** Адсорбция, удельная поверхность, пористость. — 2-е изд. — М.: Мир, 1984. — 310 с.
12. **Zagrafskaya R.V., Karnaukhov A.P., Fenelonov V.B.** // React. Kinet. Catal. Lett. — 1981. — Vol. 16. — P. 233.
13. **Bernal J.D., King S.V.** // Phisics of Simple Liquids. — Amsterdam: North-Holland Publishing Co, 1968. — P. 116.
14. **Naray-Szabo I.** Inorgatic Czystallochemistry. — Budapest: Akademiai Kiado, 1969.
15. **Буянова Н.Е., Заграфская Р.В., Карнаухов А.П., Шепелина А.С.** // Кинетика и катализ. — 1983. — Т. 24. — С. 1187.
16. **Karnauchov A.P.** // J. Coll. Interface Sci. — 1985. — Vol. 103. — P. 311.
17. **Заграфская Р.В., Карнаухов А.П., Фенелонов В.Б.** // Кинетика и катализ. — 1976. — Т. 17. — С. 730.
18. **Киселев А.В.** // Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. — М.: Изд-во АН СССР, 1953. — С. 86.
19. **Исирикян А.А.** // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1971. — С. 2072.
20. **Дубинин М.М., Заверина Е.Д.** // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1954. — С. 217.
21. **Lippens B.C., de Boer J.H.** // J. Catalysis. — 1965. — Vol. 4. — P. 319.
22. **Sing K.S.W.** // Surface Area Determination. — L.: Butterworths, 1969. — P. 25.
23. **Wise K.W., Lee E.H.** // Anal. Chem. — 1962. — Vol. 34. — P. 301.
24. **Киселев А.В., Королев А.Я., Петрова Р.С., Щербакова К.Д.** // Коллоидн. журн. — 1960. — Т. 22. — С. 671.
25. **Karnauchov A.P., Fenelonov V.B., Gavrilov V.Yu.** // Pure Appl. Chem. — 1989. — Vol. 61. — P. 1913.
26. **Березкина Ю.Ф., Дубинин М.М., Сарахов А.И.** // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1968. — С. 708.
27. **Robens E.** // Surface Area Determination. — L.: Butterworths, 1969. — P. 51.
28. **Deitz V.R., Turner N.H.** // Ibid. — P. 42.
29. **Pickering H.L., Ecstrom H.C.** // J. Amer. Chem. Soc. — 1952. — Vol. 74. — P. 4775.
30. **Брунауэр С.** Адсорбция газов и паров. — М.: Издатинлит, 1948. — 781 с.
31. **McClellan A.L., Harnsberger H.F.** // J. Coll. Interface Sci. — 1967. — Vol. 23. — P. 577.
32. **Wooten L.A., Brown C.B.** // J. Amer. Chem. Soc. — 1943. — Vol. 65. — P. 113.
33. **Beebe R.A., Beckwith J.B., Honig J.H.** // J. Amer. Chem. Soc. — 1945. — Vol. 67. — P. 1554.
34. **Буянова Н.Е., Гудкова Г.Б., Карнаухов А.П.** // Кинетика и катализ. — 1965. — Т. 6. — С. 1085; **Буянова Н.Е., Карнаухов А.П., Алабужев Ю.А.** Определение удельной поверхности дисперсных и пористых материалов. — Новосибирск: Институт катализа, 1978. — 74 с.

35. **Темкин М.И.** // Журн. физ. химии. — 1955. — Т. 29. — С. 1610.
36. **Lippens B.S., Linsen B.J., de Boer J.H.** // J. Catalysis. — 1964. — Vol. 3. — P. 32.
37. **De Boer J.H., Lippens B.C. et al.** // J. Coll. Interface Sci. — 1966. — Vol. 21. — P. 405.
38. **Аранович Г.Л.** // Журн. физ. химии. — 1988. — Т. 62. — С. 3000.
39. **Бабкин И.Ю., Васильева В.С., Дрогалева И.В. и др.** // Докл. АН СССР. — 1959. — Т. 129. — С. 131.
40. **Авгуль Н.Н.** // Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. — М.: Изд-во МГУ, 1957. — С. 34.
41. **Гаврилов В.Ю., Фенелонов В.Б., Жейвот В.И., Шаляева М.Е.** // Кинетика и катализ. — 1987. — Т. 28. — С. 959.
42. **Сарахов А.И., Дубинин М.М., Березкина Ю.Ф.** // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1963. — С. 1165.
43. **Киселев А.В., Эльтеков Ю.А.** // Журн. физ. химии. — 1957. — Т. 31. — С. 250.
44. **Kiselev A.V.** // Proseedings of the Second International Congress on Surfase Activity. — L.: Butterworths, 1957. — Vol. 2. — P. 168.
45. **Зелинский Н.Д.** Избранные труды. — М.: Изд-во АН СССР, 1941. — Т. 2. — 590 с.

Глава 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

8.1. Введение

В качестве катализаторов широко используются металлы, нанесенные на инертные носители, такие как силикагель, оксид алюминия, уголь. Чаще всего это почти все металлы восьмой группы периодической системы; используются также серебро, медь и другие металлы. Преимущество этих систем заключается в том, что металл в них сохраняет высокодисперсное состояние, т.е. большую удельную поверхность в условиях высоких температур, при которых проводятся многие каталитические реакции. Поэтому эти катализаторы имеют большую каталитическую активность, поскольку она находится в прямой зависимости от удельной поверхности металла, если реакция протекает в кинетической области.

Рассмотренные в предыдущей главе методы определения удельной поверхности дают возможность найти лишь общую поверхность таких систем. Особенно это относится к методу БЭТ, основанному на мало специфичной физической адсорбции. Правда, с помощью электронной микроскопии и рентгеновских методов может быть сделана оценка размера нанесенных частиц металла и вычислена их удельная поверхность. Однако эти методы требуют специальной, не всегда доступной аппаратуры, обслуживаемой узкими специалистами. Кроме того, они имеют ряд недостатков, обсуждавшихся в гл. 7. Более простыми и достаточно надежными являются хемосорбционные методы.

8.2. Принцип измерений

В предыдущей главе уже говорилось о том, что специфичность хемосорбции и ее чувствительность к химическому составу поверхности воспрепятствовали созданию универсального метода определения удельной поверхности, пригодного для характеристики любых твердых тел. Для раздельного определения поверхности нанесенных металлов, наоборот, специфичность хемосорбции является совершенно необходимым условием. Для этой цели нужно использовать

такой адсорбтив и выбрать для него такие условия измерений, чтобы обеспечить максимальную разность адсорбционных свойств металла и носителя. В особенно удачных случаях адсорбция на носителе оказывается настолько малой, что ею можно пренебречь. В других случаях вводится поправка на эту адсорбцию, позволяющая рассчитать хемосорбцию на нанесенном металле. Из величины хемосорбции определяется поверхность металла.

8.3. Использование низкотемпературной хемосорбции

Считается, что первыми указанный принцип применили Эммет и Брунауэр [1], которые исследовали железные катализаторы синтеза аммиака, промотированные оксидами алюминия и калия. Ими было замечено, что адсорбция оксида углерода при −183 °С на этих катализаторах не полностью обратима, и откачка даже при более высокой температуре −78 °С удаляет с поверхности лишь часть адсорбата. Предположив, что удаляемая часть представляет физическую адсорбцию, а неудаляемая — необратимую хемосорбцию, они предложили методику количественного определения последней. Вначале измеряется суммарная изотерма адсорбции на катализаторе при 183 °С (рис. 8.1), затем производится откачка при −78 °С и делается допущение, что при этом удаляется только физически адсорбированная часть. Повторное измерение адсорбции на вновь охлажденном до −183 °С образце восстанавливает удаленную часть, т.е. дает возможность получить изотерму физической адсорбции. Разность между двумя изотермами Эммет и Брунауэр интерпретировали как изотерму хемосорбции CO и поскольку эта разность оставалась постоянной при давлениях, превышающих несколько

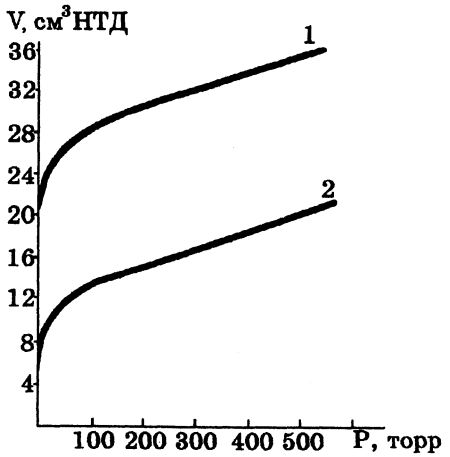


Рис. 8.1. Изотермы адсорбции оксида углерода на промотированном железном катализаторе при 90 K [1].

1— суммарная адсорбция; *2* — адсорбция после откачки при 195 K.

десятков торр, предполагалось, что она соответствует монослою хемосорбированных молекул, что давало возможность вычислить поверхность железа.

Метод низкотемпературной хемосорбции оказался удачным лишь в применении к системам, содержащим большую долю активного компонента, таким как катализатор синтеза аммиака. Однако для большинства катализаторов активный компонент наносится на носитель в очень небольшом количестве и в этом случае указанный метод оказался непригодным, так как разница в изотермах общей и физической адсорбции настолько мала, что очень часто она оказывается соизмеримой с экспериментальными ошибками измерений. Поэтому развитие этих работ привело к разработке более универсального метода высокотемпературной хемосорбции. Так условно была названа хемосорбция при температуре > 0 °С [2].

8.4. Использование высокотемпературной хемосорбции

Надо сказать, что еще за несколько лет до появления рассмотренной в предыдущем разделе работы Бурштейн и сотр. [3], изучая адсорбцию водорода на углеродных адсорбентах и платинированном угле при 100 °С, попутно отметили возможность оценки поверхности металла по разности адсорбции на платинированном и исходном угле. Однако это заключение осталось незамеченным в литературе до тех пор, пока на него не обратили внимание Боресков и Карнаухов [4], которые в специально поставленном исследовании разработали методику раздельного определения поверхности платины, нанесенной на силикагель в количестве 0,2 и 0,5 %. В этой работе были подробно обоснованы принципы таких определений, в том числе важные вопросы выбора адсорбтива и условий определений.

В последующие годы методика высокотемпературной хемосорбции получила широкое распространение. С ее помощью определяется дисперсность практически всех металлов восьмой группы периодической системы, а также некоторых других металлов. В следующих разделах будут рассмотрены экспериментальная часть этой методики, выбор адсорбтива и расчеты дисперсности.

8.4.1. Подготовка образцов к измерениям. Метод измерений

Из-за высокой чувствительности хемосорбции к природе поверхности образцы подвергаются тщательной тренировке. Поскольку поверхность металла в воздушной атмосфере, как правило, окисле-

на, первой ее стадией является восстановление, которое обычно проводится водородом. Режим восстановления неодинаков для разных металлов. Но и для каждого данного металла исследователи применяли разную процедуру. Бенсон и Будар [14] восстанавливали платину при комнатной температуре. Адлер и Кивни [7], а также большинство других исследователей — при 500 °С. Время восстановления также очень сильно различается. Например, авторы [7] вели восстановление всего доли минуты, в других работах оно продолжалось до 16 ч.

Адсорбированный при восстановлении водород удаляют откачкой в вакууме, чаще всего также при 500 °С. В работах Карнаухова и сотр. [26, 32] принят следующий режим очистки поверхности: платину и иридий восстанавливали водородом (480 °С) при давлении 50—100 торр один час, затем, после откачки водорода, повторно восстановливали также в течение часа, затем вели окончательную откачку при 500 °С до прекращения выделения газов с образцов. Никель, кобальт, железо восстанавливали при 400 °С, родий, рутений — при 350 °С, палладий — при 300 °С. Последующую откачку вели при более высоких (на 20—30 °С) температурах.

Иногда, без специального обоснования, по-видимому, для предохранения металла от спекания, используют более мягкий режим, например, откачивая водород при не очень высоких температурах. Тогда часто оказывается, что последующую хемосорбцию ведут фактически на недоочищенной от кислорода или водорода поверхности. Оставленный на поверхности кислород вызывает повышенную адсорбцию водорода при последующих измерениях его хемосорбции, а недоочистка от водорода ведет в дальнейшем к заниженным величинам его хемосорбции.

Экспериментальные измерения хемосорбции проводились как статическими, так и динамическими методами. В основном эти измерения, особенно хемосорбции водорода, выполнялись статическим объемным методом. Однако, особенно для измерений хемосорбции кислорода, часто использовался хроматографический импульсный метод, описанный в гл. 3.

Напомним, что он состоит в последовательном впуске в газноситель, проходящий через предварительно восстановленный и оттренированный (пропусканием чистого гелия) образец, порций кислорода, каждая из которых имеет то давление, при котором измеряется соответствующая точка изотермы. Эти порции быстро и необратимо поглощаются нанесенным металлом до тех пор, пока не будет достигнуто адсорбционное насыщение. Как только это произойдет, в газе-носителе на выходе из адсорбера появится "лиш-

ний" не поглощенный кислород. Суммарное количество импульсов-порций до этого момента дает величину адсорбции в данной точке изотермы [13].

8.4.2. Выбор адсорбтива и условий измерений

Выбор адсорбтива определяется многими факторами, в том числе избирательностью хемосорбции на определенном компоненте, величиной адсорбции на носителе, возможностью абсорбции или внедрения в приповерхностные слои, наличием разных типов хемосорбции. При выборе условий измерений должен быть найден интервал, в котором адсорбция равновесна, а в пределах этого интервала найдены условия, соответствующие оптимальному соотношению адсорбции на металле и носителе. Роль главных из указанных факторов и условий может быть наглядно представлена на основе сопоставления изобар адсорбции.

В качестве примера на рис. 8.2 представлены изобары адсорбции водорода для систем Pt/SiO_2 и Pt/Al_2O_3. Видно, что хемосорбция на платине равновесна при температурах свыше 100 °С, а равновесная физическая адсорбция на силикагеле происходит до 250 °С, на оксиде алюминия — до 300 °С. Заметная абсорбция водорода в металл начинается лишь при температуре свыше 300 °С. Эти данные означают, что хемосорбция водорода на нанесенной платине может измеряться в интервале 100—250 °С и 100—300 °С соответственно*.

В этих интервалах соотношение величин адсорбции на металле и носителе при разных температурах различно. Это соотношение зависит, конечно, и от содержания металла в конкретном образце, от его дисперсности, а также от величины поверхности носителя в этом образце. Изменение этих характеристик может сближать или раздвигать изобары. Однако рисунок дает общее представление об относительной форме изобар (поэтому масштаб на оси ординат выражен в условных единицах) и позволяет сделать обоснованный выбор условий измерений.

Оптимальной температурой измерений, соответствующей максимальной разности величин адсорбции на металле и носителе, является 250 °С для обеих систем. Однако если учесть, что при высоких температурах увеличивается вероятность миграции атомов водорода на носитель (так называемый спилловер), то приемлемый

* Отсюда следует вывод, что часто применяемое измерение адсорбции водорода при 25 °С [14, 18—21] и даже при 0 °С [22] менее надежно, так как при этих температурах могут не достигаться равновесные значения.

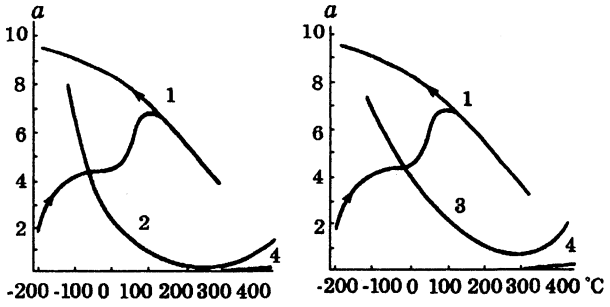


Рис. 8.2. Изобары адсорбции водорода.
1 — на платине при 600 торр; *2* — на силикагеле при 600 торр; *3* — на оксиде алюминия при 200 торр; *4* — изобары абсорбции на платине [9].

интервал измерений дисперсности платины на указанных носителях лежит между 100 и 200 °С. Нужно иметь в виду, что взаимное положение изобар может измениться для других давлений. Так, в работе [5] показано, что при очень малых давлениях (значительно меньших 1 торра) физическая адсорбция водорода на носителе уменьшается значительно быстрее, чем хемосорбция на платине. В этом случае оптимальная температура может сместиться в область более низких температур.

Изобары адсорбции водорода на других металлах изучены в работе [23]. По данным этих исследований равновесный участок изобары начинается для иридия при 20 °С, для никеля и родия при 50 °С, для рутения при 100 °С. Для палладия [24] температура измерений должна быть выше 70 °С, так как при более низких температурах становится значительным растворение водорода в объеме металла. Таким образом, для всех перечисленных металлов и для платины водород является подходящим адсорбтивом для изучения их дисперсности при температуре выше указанных вплоть до 200 °С.

Что касается равновесного давления газа, то, по-видимому, во многих прежних работах использовались слишком высокие давления порядка 100—600 торр. Для снижения поправок на адсорбцию носителем, а также уменьшения побочных эффектов, таких как внедрение адсорбата в приповерхностные слои металла и переползание его на носитель, достаточно работать в интервале 1—10 торр.

Сложнее дело обстоит с хемосорбцией кислорода. Только для платины при температуре выше 250 °С (рис. 8.3) и для серебра при $t > 150$ °С изобары адсорбции выходят на нисходящий участок, т.е.

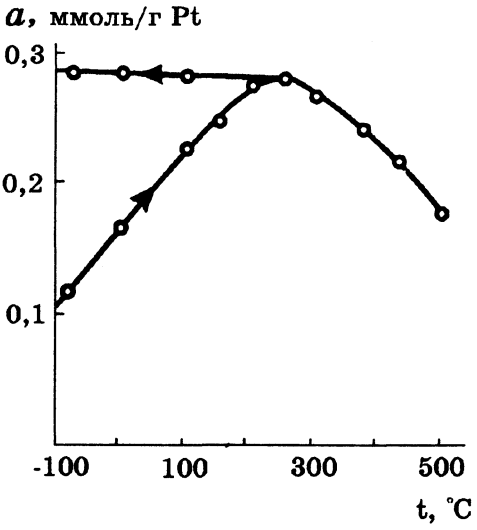


Рис. 8.3. Изобара адсорбции кислорода на 6 % Pt/SiO_2 при давлении 0,3 торра [16].

в область равновесных величин. Как показывают исследования на чернях, пленках и фольге, а также на нанесенных металлах (железо, никель, кобальт, родий, рутений, палладий и иридий) уже при температурах, близких к комнатной, начинается внедрение кислорода в приповерхностные слои металла, которое при увеличении температуры захватывает все более глубокие слои, поэтому на изобарах адсорбции для таких систем восходящий участок (рис. 8.4) соответствует процессу активированного внедрения кислорода в противоположность активированной адсорбции в случае поглощения водорода. Даже при не слишком высоких температурах (до 300—400 °С) этот процесс успевает охватить практически все атомы частиц нанесенного металла (если они не слишком велики), в результате чего металл на поверхности носителя превращается в оксид определенного стехиометрического состава (соответствующего составу известных кислородных соединений этого металла) и изобары адсорбции не имеют нисходящего участка, а после подъема выходят на параллельную оси абсцисс прямую*.

Для предельно дисперсного родия и никеля, как и для других металлов, область внедрения отсутствует, поэтому восходящего участка изобары нет и стехиометрический состав оксида в исследованном интервале практически не зависит от температуры.

Из-за указанного характера поглощения кислорода его использование для определения дисперсности нанесенных металлов (в том числе методом газового титрования, см. далее), кроме платины и серебра, затруднительно. Однако на начальной стадии внедрения

* Для платины процесс внедрения идет, вероятно, при более высоких температурах. Грубер [8] обнаружил при 350 °С и 100 торрах вдвое большее поглощение кислорода на каждый атом платины для частиц нанесенного на Al_2O_3 металла, имевших размер 20—30 Å по сравнению с предельно дисперсной платиной.

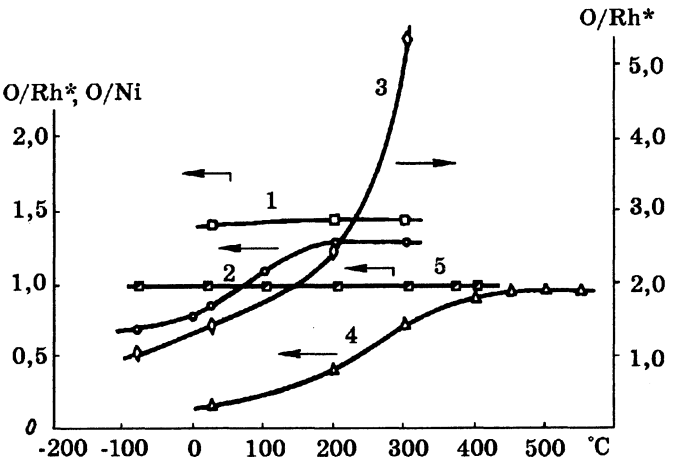


Рис. 8.4. Изобары адсорбции кислорода на 0,1 % Rh/Al_2O_3 (*1*); на 1,0 % Rh/Al_2O_3 (*2*); на Rh-черни при 10 торрах (*3*) [25]; на 55 % Ni/ SiO_2 (*4*); на 0,7 % Ni/ SiO_2 при 10 торрах (*5*).

Адсорбция выражена в виде атомных отношений в расчете на каждый или поверхностный (отмечено звездочкой) атом металла (см. разд. 8.6).

количество поглощенного кислорода все же пропорционально величине поверхности. Это использовано в ряде работ Карнаухова и Буяновой, обобщенных в [26], для измерения поверхности большинства металлов восьмой группы по хемосорбции кислорода при комнатной температуре на основе сравнения адсорбционных данных для нанесенного металла и для образцов эталонной черни с известной поверхностью. Кроме того, для образцов с высокодисперсным металлом, в которых фактически нет области внедрения, хемосорбция кислорода в расчете на один атом достигает предельных, не изменяющихся с температурой величин, что может служить указанием на такое предельно дисперсное состояние и использовано для расчета числа доступных для реактантов каталитической реакции атомов металла.

Поскольку измерения в этом цикле работ велись при комнатной температуре и давали неравновесные величины адсорбции, особое внимание было обращено на то, чтобы эти измерения выполнялись в совершенно идентичных условиях как для исследуемого образца, так и для стандартного, т.е. при одинаковых температуре, давлении и времени контакта кислорода с образцом. При этом было

принято допущение, что при соблюдении идентичности условий абсолютные величины адсорбции на образце и эталоне одинаковы. Это допущение считалось справедливым, если сравнительный график (см. разд. 7.7.5) был прямолинейным во всем исследуемом интервале давлений.

Резюмируя данные, приведенные в настоящем разделе, можно сказать, что измерение хемосорбции водорода в общем случае более предпочтительно, поскольку в последующих расчетах дисперсности можно использовать равновесные, следовательно, более надежные величины адсорбции. Однако чрезвычайная простота и удобство импульсной хроматографической методики позволяет рекомендовать адсорбцию также и кислорода для быстрых оценок дисперсности, например, в условиях заводского контроля или экспрессных определениях в исследовательских лабораториях. Поэтому расчет дисперсности из экспериментальных данных будет описан в последующих разделах для обоих вариантов.

8.4.3. Определение чистой адсорбции на металле

Экспериментальные данные, полученные для катализатора, относятся к суммарной адсорбции на металле и носителе. Если сделать предположение об аддитивности, то чистая адсорбция на металле для любой точки изотермы или изобары адсорбции вычисляется как разность суммарной адсорбции и адсорбции на носителе, изученной в отдельных опытах при тех же самых условиях.

Если условия хемосорбции выбраны правильно, т.е. являются оптимальными, поправка на адсорбцию носителем, как правило, невелика. Например, эта поправка на адсорбцию кислорода и водорода силикагелем и оксидом алюминия обычно не превышает 5 % от общего поглощения.

Анализ Грубера [8] показывает, что в рамках допущения об аддитивности можно пренебречь уменьшением адсорбционной емкости носителя за счет блокировки части его поверхности нанесенным металлом в тех случаях, когда содержание металла не очень велико, а носитель имеет развитую поверхность.

Существенного изменения адсорбционной емкости носителя можно ожидать, если его пористая структура включает значительную долю микропор, блокировка поверхности которых нанесенным металлом может быть во много раз большей, чем при посадке металла на открытую поверхность. Проверка такой возможности может быть сделана простым измерением общей поверхности до и после нанесения.

При измерениях хемосорбции кислорода хроматографическим импульсным методом внесение поправки на адсорбцию носителем оказывается ненужным. В этом случае импульсы кислорода полностью расходуются на необратимую быструю хемосорбцию только на металле, что доказывается холостыми опытами с носителем, при которых кислород выходит из колонки с катализатором после первого же впуска в том же количестве, в каком он введен в газ-носитель (см. гл. 3).

8.5. Расчет удельной поверхности (дисперсности) нанесенного металла

Из полученной изотермы чистой адсорбции на металле рассчитывается удельная поверхность A_M и дисперсность металла. Для расчета используют метод монослоя и сравнительный метод.

8.5.1. Метод монослоя

Этот метод основан на выделении на изотерме точки, соответствующей монослойному покрытию a_m (моль/г металла) поверхности металла хемосорбированными атомами [6]. Расчет производится по уравнению

$$A_M = \frac{a_m}{n} N\omega. \qquad (8.1)$$

Здесь n — стехиометрия хемосорбции, т.е. число атомов или молекул газа, связываемых одним атомом металла при монослойном покрытии, N — число Авогадро, ω — площадь поверхности, занимаемая одним атомом металла. Это уравнение внешне напоминает уравнение, применяемое в методе БЭТ, однако идея расчета иная: сначала находится число поверхностных атомов металла делением числа адсорбированных в монослое атомов адсорбата на стехиометрию хемосорбции, затем это число умножается на площадь, занимаемую одним атомом металла. Для водорода и оксида углерода (линейная форма M = CO) $n = 1$, для кислорода и оксида углерода (мостиковая форма $\begin{matrix} M \\ M \end{matrix}\!\!>\!\!CO$) $n = 1/2$. Для определения величины ω принимают допущение о равновероятном выходе на поверхность различных граней низших индексов (III), (II0) и (I00). Так, для платины величины ω для этих граней равны 0,0665 нм^2,

0,1085, 0,0768 нм^2 соответственно, что дает среднюю величину 0,0839 нм^2. Таким образом, в этом расчете принимают три допущения: об образовании монослоя при определенных условиях опыта; о механизме хемосорбции, численно выражаемое стехиометрией хемосорбции; о величине площади адсорбционного центра.

Рассмотрим обоснованность этих допущений. Обычно завершение образования монослоя связывают с выходом изотермы адсорбции на горизонтальный или слегка наклонный прямолинейный участок. Например, разные авторы получали изотермы адсорбции водорода на платине в разных интервалах давлений, начиная от нескольких торр до нескольких сотен торр и в каждом узком интервале находили точку выхода изотермы на приблизительно линейный участок (рис. 8.5, *а*). Если, однако, совместить эти изотермы и сжать масштаб оси абсцисс (рис. 8.5, *б*), то станет ясно, что заключение о завершении образования монослоя в такой точке для каждого отдельно взятого интервала является ошибочным, а изотерма продолжает неуклонно подниматься и при максимально достигнутых давлениях. Чем это можно объяснить? Если посмотреть еще раз на изобару адсорбции водорода на платине (рис. 8.6), то можно увидеть, что при снижении температуры от 200—250 °С (при которой измерялись указанные изотермы) равновесная адсорбция водорода очень значительно возрастает и при −196 °С она соответствует стехиометрии хемосорбции 2 атома водорода на один поверхностный атом платины. Это означает, что при высоких температурах монослой является далеко не завершенным. Отсюда ясно, что и второе

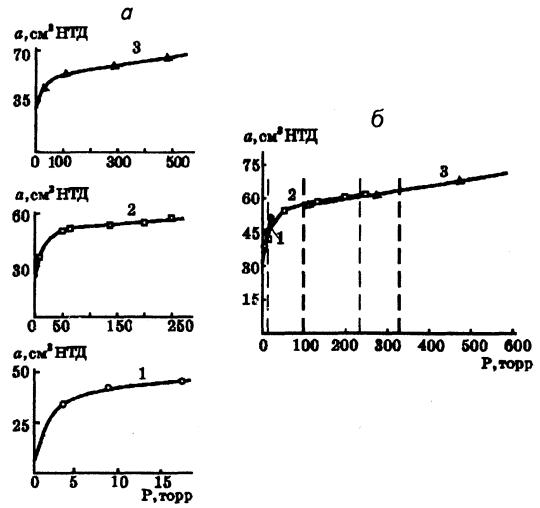


Рис. 8.5. Изотермы адсорбции водорода на нанесенной платине (*а*), полученные разными авторами при 200—250 °С в разных интервалах давлений: *1* — по [7]; *2* — по [8]; *3* — по [4]; (*б*) — общая совмещенная изотерма.

Вертикальные штриховые линии соответствуют предполагаемому образованию монослоев в этих работах [9].

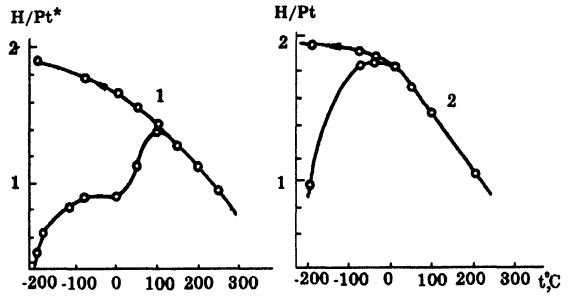


Рис. 8.6. Изобары адсорбции водорода.
1 — на платиновой черни при $P = 1$ торр; *2* — на 2,1 % Pt/SiO_2 при 0,5 торра [17]. Адсорбция выражена в виде атомных отношений (см. разд. 8.6).

допущение о целочисленной стехиометрии водорода на платине, обычно принимаемой близкой к единице при комнатной или более высокой температуре, также не является обоснованным. Применение уравнения (8.1) только потому не приводит к большим ошибкам, что и числитель, и знаменатель в этом уравнении являются приблизительно одинаково преуменьшенными величинами.

В этой связи следует указать на то, что применение здесь термина "стехиометрия хемосорбции" не соответствует тому смыслу, который вкладывается в него в химии, где говорят лишь о кратных соотношениях взаимодействующих атомов. Целесообразнее, как предложено в [9], заменить его термином "атомное отношение", который означает среднее отношение числа атомов адсорбата к числу поверхностных атомов металла при данных условиях опыта. Ясно, что это отношение может быть любой целой или дробной величиной.

Давая общую оценку методу монослоя, можно сказать, что принятые в нем допущения мало обоснованы и только компенсация ошибочных значений a_m и n в формуле (8.1) позволяет получить разумные значения поверхности металла.

8.5.2. Сравнительный метод

Этот метод основан на сравнении величин хемосорбции на металле исследуемого катализатора и на эталонном образце чистого или нанесенного металла с известной поверхностью при идентичных условиях измерений.

Впервые этот метод был применен в работе [4], в которой хемосорбция водорода сравнивалась на нанесенной платине и на платиновой черни. Сравнение велось для отдельных точек изотермы, а затем вычислялось среднее значение поверхности. Если адсорбция на исследуемом образце a выражена в молях на 1 г, а на эталоне α в молях на м^2, то величина поверхности металла

$$A_{\text{м}} = \frac{a}{\alpha}. \qquad (8.2)$$

Метод имеет только одно допущение: адсорбционные свойства исследуемого и эталонного металла одинаковы, т.е. количественно это должно выражаться равенством абсолютных величин (рассчитанных на 1 м^2 поверхности) адсорбции на сравниваемых образцах при любом давлении. Иначе говоря, изотермы адсорбции на них должны быть аффинными, т.е. изменением масштаба оси ординат полностью совмещенными друг с другом. В указанной работе наблюдалось некоторое отклонение от аффинности, поэтому и приходилось вычислять среднее значение поверхности платины для разных точек изотермы.

Впоследствии был разработан метод [10], в котором сравнивались не отдельные значения адсорбции, а полностью изотермы на исследуемом и эталонном образцах. Сравнение проводилось построением рассмотренных в предыдущей главе сравнительных графиков. На оси абсцисс откладывались значения абсолютных ве-

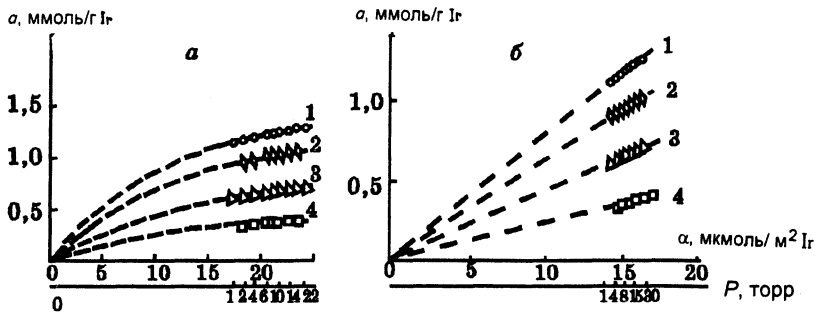


Рис. 8.7. Сравнительные графики для адсорбции кислорода при 25 °С на образцах иридиевых катализаторов на оксиде алюминия с разным содержанием металла.

1 — 10,6 %; *2* — 16,2 %; *3* — 22,9 %; *4* — 26,4 %. На оси абсцисс — абсолютные величины адсорбции кислорода на эталонных образцах иридиевой черни № 1(*а*) и № 3(*б*) [15].

личин адсорбции α молей/м^2 на эталонном образце, на оси ординат — величины адсорбции *a* молей/г на нанесенном металле при тех же давлениях. Чтобы соблюсти это требование, ось абсцисс имела второй масштаб, выражающий величины давлений (рис. 8.7). Если сравниваемые изотермы аффинны, то график имел форму прямой, проходящей через начало координат. Указанное выше уравнение (8.2) является как раз уравнением этой прямой. Из него видно, что удельная поверхность нанесенного металла численно равна тангенсу угла наклона этой прямой. Таким образом, сравнительные графики позволяют решать сразу две задачи: во-первых, проверить, аффинны ли сравниваемые изотермы, т.е. выполнено ли заложенное в методе допущение, и во-вторых, численно определить величину поверхности нанесенного металла. Метод требует целенаправленного поиска эталона с одинаковыми хемосорбционными свойствами. На рис. 8.7 показаны сравнительные графики при использовании двух разных эталонных образцов иридиевой черни. Оказалось, что изотермы хемосорбции кислорода на четырех образцах нанесенного на оксид алюминия иридия неаффинны с изотермой адсорбции для иридиевой черни № 1(*а*) и аффинны для иридиевой черни № 3(*б*). Поэтому значения поверхности металла были определены по второму из этих графиков.

8.5.3. Метод точки максимального заполнения (ТМЗ)

Однако при дальнейшем развитии сравнительного метода этот подход был значительно изменен. Авторами работ [11, 12] было показано, что для фактически неоднородной поверхности реальных катализаторов и эталонных черней вполне возможна ситуация, когда малые начальные заполнения поверхности сравниваемых образцов соответствуют аффинным изотермам, однако при больших заполнениях изотермы могут отклоняться от аффинности. Тогда заполнение поверхности адсорбатом при средних и высоких давлениях может происходить совершенно по-другому и, значит, определение этой величины поверхности по адсорбции лишь на ее небольшой части, заполняемой на начальных этапах, может оказаться ошибочным. Возможен и другой вариант: изотермы в начальной их части могут оказаться неаффинными, а при завершении заполнения поверхности — наоборот, аффинными. Этот вариант даже более вероятен, так как во многих работах показано, что наибольшие различия наблюдаются в начальных, более высоких теплотах адсорбции, соответствующим начальной области изотермы. При завершении заполнения поверхности эти различия в значительной степени сгла-

живаются. Так как для оценки всей удельной поверхности наибольшее значение имеют завершающие этапы ее заполнения адсорбатом, то можно ожидать, что наиболее достоверные определения сравнительным методом могут быть сделаны именно тогда, когда аффинными окажутся конечные участки изотерм, соответствующие адсорбции при возможно более высоких давлениях*.

Однако при этих условиях возрастает опасность спилловера — переползания атомов адсорбата с металла на носитель, что ведет к преувеличенным значениям адсорбции на металле. Поэтому оптимальной является область средних покрытий металла; значения максимальной адсорбции получаются экстраполяцией величин адсорбции, измеренных в этой области. Этот метод получил название метода точки максимального заполнения (ТМЗ). Авторы метода пришли к выводу, что эталонным образцом для измерений должны служить не порошки и черни металлов, как это делалось раньше, а хорошо подобранный образец металла на носителе, по возможности однородный в отношении размера частиц. Именно для такого эталона можно ожидать наиболее близкого сходства хемосорбционных свойств с исследуемыми образцами из-за близости размера частиц и из-за схожего влияния носителя на эти свойства. В работе [12] в качестве эталона был взят образец 4,8 % Pt/SiO_2 со средним размером частиц 2,5 нм; он был изучен электронно-микроскопическим методом (рис. 8.8), и измерены изотермы хемосорбции водорода при 298, 373 и 473 К.

Расчет удельной поверхности нанесенного металла A_M делается по уравнению

$$A_M = \frac{a_m}{\alpha_m}, \qquad (8.3)$$

где a_m и α_m — величины адсорбции, соответствующие заполненному монослою на исследуемом (в молях на грамм) и эталонном (в молях на $м^2$) образцах, причем a_m определяется экстраполяцией сравнительного графика до вертикальной штриховой линии, восстановленной из точки a_m, рассчитанной в предположении равновероятной экспозиции граней низших индексов и предельной стехиометрии хемосорбции H/Pt = 2 [11] (см. рис. 8.9). В случае хемосорбции водорода эта величина равна 20 мкмоль/$м^2$.

* Конечно, идеальным был бы вариант полной аффинности изотерм во всей области покрытий; сравнительными графиками для этого варианта являются прямые линии, проходящие через начало координат. Вероятно, такие случаи встречаются редко.

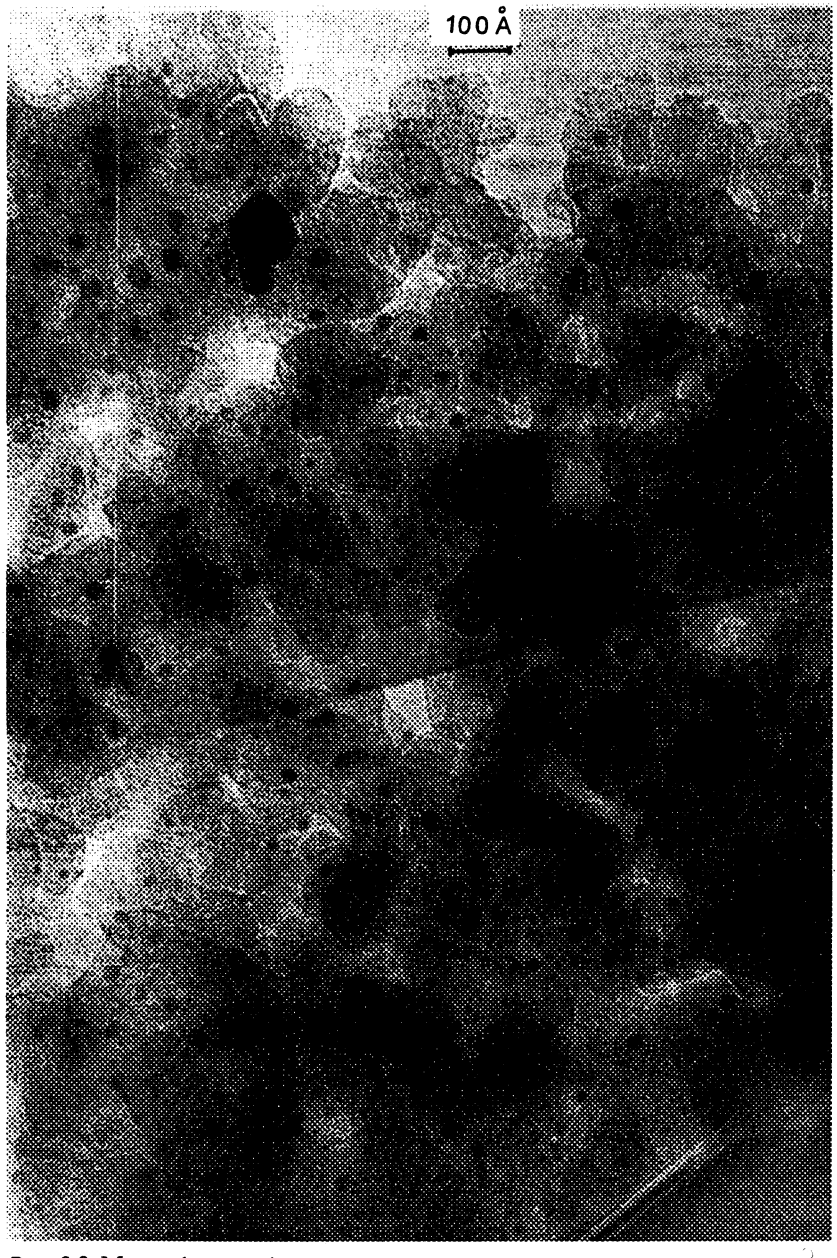


Рис. 8.8. Микрофотография платинового катализатора, нанесенного на силикагель [12].

На рис. 8.9 показаны сравнительные графики для двух образцов платиновых катализаторов, нанесенных на оксид алюминия [27]. Через точки, расположенные в средней области покрытий, проведены экстраполяционные прямые, пересечение которых со штриховой линией дало величины a_m (ордината точки пересечения), и дальнейший расчет по уравнению (8.3) привел к удельной поверхности металла A_M 47 и 157 м^2/г. Эти графики иллюстрируют два разных случая аффинности изотерм хемосорбции водорода. Для образца № 3 график проходит через начало координат, т.е. адсорбционные свойства этого образца и эталона подобны в широком интервале покрытий. Для образца № 4 экстраполяционная прямая отсекает отрицательный отрезок на оси ординат. Это означает, что сравниваемые образцы имели заметную начальную (с высокими теплотами адсорбции) неоднородность, причем на исследуемом образце эти теплоты были меньше, чем на эталоне.

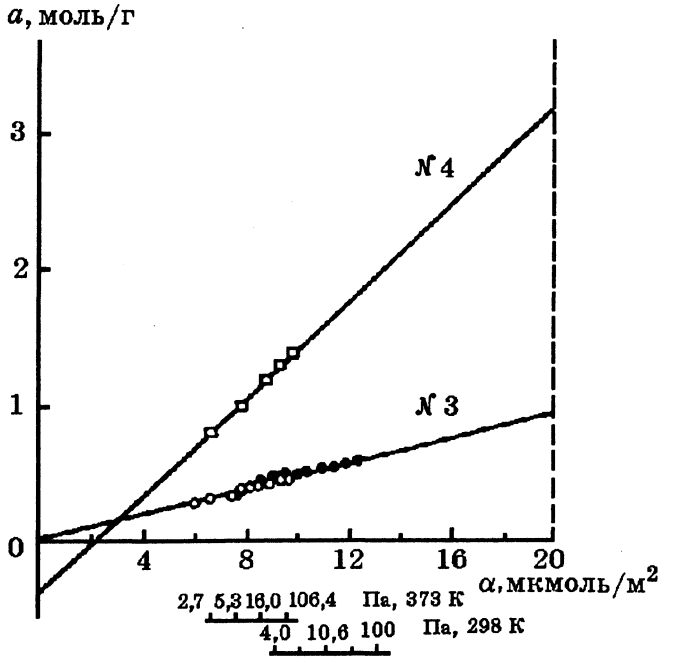


Рис. 8.9. Сравнительные графики для адсорбции водорода на образцах № 3 и № 4 платиновых катализаторов, нанесенных на Al_2O_3 в количестве 0,5 % по разным методикам [27].

Надежность метода проверена сопоставлением с независимыми измерениями. Оба образца были исследованы электронно-микроскопическим методом. Расчет по полученным гистограммам дал удельные поверхности металла для образца № 3 48 $м^2/г$ и для образца № 4 160 $м^2/г$, что свидетельствует о превосходном согласии двух методов. Для некоторых других из исследованных в [27] четырнадцати образцов согласие было не столь хорошее, но среднее расхождение данных составляло 12 %, что для такого рода измерений является вполне удовлетворительной характеристикой точности.

8.6. О разных способах выражения дисперсности металла

До сих пор мы говорили только об одном способе выражения дисперсности через удельную поверхность нанесенного металла. Определение этой поверхности для ряда платиновых катализаторов позволило Борескову [28] сформулировать правило приблизительно постоянной удельной каталитической активности, т.е. активности, отнесенной к единице поверхности.

Между тем, дисперсность может быть выражена и другими единицами: средним размером его частиц или распределением числа частиц по размерам, или, наконец, отношением числа поверхностных, доступных для адсорбции атомов к общему числу атомов в частице, которое называется собственно дисперсностью. Чем меньше частицы, тем это отношение больше. Соотношение этих единиц будет рассмотрено в следующем разделе.

По-видимому, дисперсность должна выражаться в единицах, более всего подходящих для тех целей, для которых она используется. Наиболее важное применение в катализе состоит в отнесении каталитической активности к тем центрам, на которых происходит каталитическая реакция. С этой точки зрения важно знать скорее не геометрическую поверхность активного компонента, а число его атомов, доступных для молекул реактантов. Каталитическая активность, отнесенная к одному поверхностному атому активного компонента, получила название атомной каталитической активности АКА. Можно показать, что при действительно постоянной АКА каталитическая активность, формально отнесенная к единице поверхности, в некоторых случаях может оказаться различной для разных образцов катализатора просто из-за различного представительства на поверхности этих образцов граней с разной плотностью упаковки атомов.

Отсюда следует, что нет необходимости по величине адсорбции вычислять геометрическую поверхность, привлекая допущение о площади, приходящейся на каждый поверхностный атом, когда можно число поверхностных атомов металла (см. уравнение (8.1))

$$M^* = \frac{a_m}{n} N \tag{8.4}$$

непосредственно использовать для вычисления АКА, а отношение M^* к общему числу атомов М в 1 г металла считать мерой дисперсности D

$$D = \frac{M^*}{M}. \tag{8.5}$$

Можно пойти еще дальше и выражать величины адсорбции в виде числа адсорбированных атомов газа Г не на 1 г металла, а на один его атом в образце Г/М и на один поверхностный атом $Г/M^*$. Тогда получится целиком атомная система единиц, и дисперсность выразится отношением

$$D = \frac{M^*}{M} = \frac{(Г/M)_m}{\left(Г/M^*\right)_m}, \tag{8.6}$$

где индекс m указывает на величины, относящиеся к монослою, т.е. к одной точке изотермы.

В сравнительном методе используются величины адсорбции на исследуемом образце и эталоне во всем изученном интервале значений. Тогда для любой точки этого интервала вместо уравнения (8.4) приходим к выражению

$$M^* = \frac{Г}{\chi}, \tag{8.7}$$

где χ — атомное отношение для этой точки изотермы.

Вместо уравнения (8.6) получаем

$$D = \frac{Г/M}{Г/M^*} = \frac{Г/M}{\chi}. \tag{8.8}$$

В обоих уравнениях числитель относится к исследуемому образцу, знаменатель — к эталону при строго идентичных условиях. В соответствии с этим сравнительные графики должны быть построе-

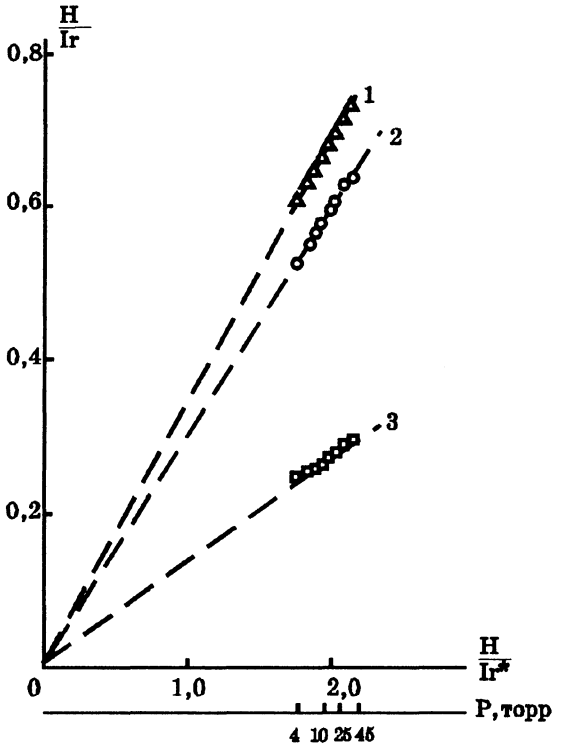


Рис. 8.10. Сравнительные графики для адсорбции водорода при 25 °С на нанесенном на оксид алюминия иридии с концентрацией: *1* — 11,2 %; *2* — 10,6; *3* — 22,9 %.

На оси абсцисс — атомное отношение для иридиевой черни [29].

ны в других, чем при определении поверхности, координатах. На оси абсцисс обоих графиков откладывается атомное отношение χ на эталоне, на оси ординат в первом случае число хемосорбированных атомов Г на 1 г металла, во втором — в расчете на один его атом. В результате сравнительный метод дает возможность по наклону графиков определить две важные характеристики нанесенного металла — число его поверхностных атомов M^* и дисперность D.

В качестве примера на рис. 8.10 изображены сравнительные графики (по адсорбции водорода) для трех образцов нанесенного на оксид алюминия иридия, содержащих разное количество металла.

Все графики были прямолинейными и проходили через начало координат. Их наклон позволил определить дисперсность всех трех образцов. Она оказалась равной 0,37, 0,32 и 0,13 соответственно.

8.7. Соотношение единиц дисперсности

Соотношение единиц дисперсности можно выразить следующим образом. Удельная поверхность металла A_M выражается в $м^2/г$. Если сделать допущение, что частицы имеют кубическую форму, из соотношения их объема в единице массы $V = N\bar{d}^3$ (где N — общее число частиц в 1 г) и поверхности $A_M = N6\bar{d}^2$ следует $V = A_M\bar{d}/6$. Объем, занимаемый частицами массой в 1 г, равен $V = 1/\rho$, где ρ — плотность, $г/см^3$. Отсюда

$$A_M(м^2/г) = \frac{6 \cdot 10^3}{\rho\bar{d}}, \tag{8.9}$$

где $\bar{d}$ — средний размер ребра куба, нм. Коэффициент 10^3 является следствием согласования всех использованных единиц. Если в качестве примера взять нанесенную платину, то

$$A_{Pt} = \frac{6 \cdot 10^3}{21{,}45 \cdot \bar{d}} = \frac{280}{\bar{d}}. \tag{8.10}$$

Собственно дисперсность D количественно выражается долей атомов металла, находящихся на поверхности частиц:

$$D = M^*/M, \tag{8.11}$$

где M^* — число поверхностных атомов в 1 г металла, M — общее число атомов в 1 г; для платины (атомная масса 195,09) оно равно $6{,}02 \cdot 10^{23}/195{,}09 = 3{,}087 \cdot 10^{21}$, поэтому

$$D_{Pt} = M^*/3{,}087 \cdot 10^{21} = 3{,}24 \cdot 10^{-22}M^*. \tag{8.12}$$

Число поверхностных атомов зависит от их плотности на разных гранях кристаллической частицы. При одинаковом представительстве граней низших индексов (III), (II0), (I00) на $1\ м^2$ платины находится $1{,}19 \cdot 10^{19}$ атомов. Тогда соотношение D_{Pt} и A_{Pt} равно

$$D_{Pt} = 1{,}19 \cdot 10^{19} \cdot A_{Pt}/\ 3{,}0877 \cdot 10^{21} = 3{,}85 \cdot 10^{-3} \cdot A_{Pt}. \tag{8.13}$$

Средняя площадь, приходящаяся на один поверхностный атом $\bar{\omega}_{Pt} = 1 \cdot 10^{18}/1{,}19 \cdot 10^{19} = 0{,}0839\ нм^2$ ($в\ 1\ м^2\ 10^{18}\ нм^2$). При полной доступности всех атомов металла максимальная его удельная поверх-

ность составит величину $A_{max} = 0{,}0839 \cdot 3{,}087 \cdot 10^{21} = 0{,}26 \cdot 10^{21}$ нм^2/г = = 260 м^2/г. Она имеет формальный смысл, так как полная доступность для адсорбции всех атомов металла, соответствующая $D = 1$, несовместима с его кристаллическим состоянием, принятым в вышеуказанном допущении. Однако она полезна, так как позволяет быстро оценивать, насколько дисперсность реальных образцов близка к предельной:

$$D = \frac{A_M}{A_{max}}. \qquad (8.14)$$

Отметим здесь, что A_{max} зависит от принятого допущения о соотношении граней различных индексов. Так, при равном представительстве граней (П0) и (І00) $\bar{\omega}_{Pt} = 0{,}089$ нм^2 и $A_{max} = 276$ м^2/г, а для одной грани (П0) $\omega_{Pt} = 0{,}108$ нм^2 и $A_{max} = 333$ м^2/г. Аналогичные расчеты можно сделать для любого металла, учтя значения ρ, M и $\bar{\omega}$ для него.

Из уравнения (8.10) и (8.13) можно найти соотношение между D и $\bar{d}$, если $\bar{d}$ выражено в нанометрах

$$D = \frac{1{,}08}{\bar{d}}. \qquad (8.15)$$

Эта формула полезна при определении дисперсности электронно-микроскопическим методом.

8.8. Экспресс-метод определения дисперсности металлов по хемосорбции кислорода

Для приблизительной быстрой оценки поверхности металла используется хемосорбция кислорода, измеренная хроматографическим импульсным методом при комнатной температуре. Методика этих измерений описана в ряде статей, обобщенных в работе [26]. В ней также изложены результаты определения дисперсности для многих образцов катализаторов, в котором активным компонентом были почти все металлы восьмой группы. Хемосорбция кислорода измерялась в идентичных условиях на образцах катализаторов и на эталонных образцах порошков и черней металлов. Надежность хроматографического метода многократно проверена сравнением с результатами, полученными объемным статическим методом.

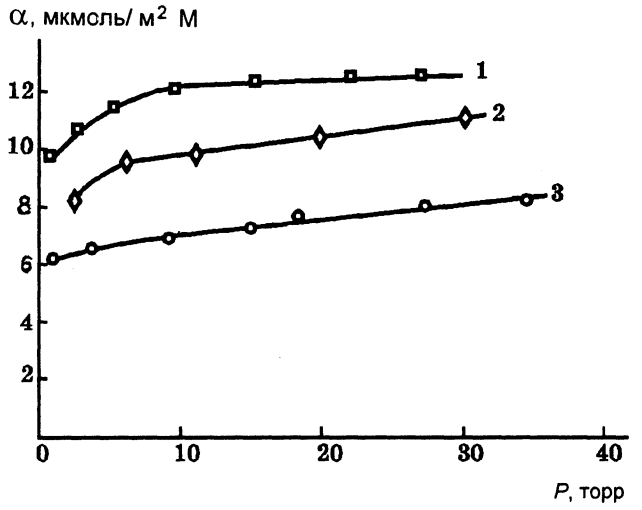


Рис. 8.11. Изотермы адсорбции кислорода [26] на чернях при 25 °С: *1* — рутений; *2* — родий; *3* — палладий.

Изотермы неравновесной хемосорбции кислорода на порошках и чернях круто поднимались в начальной части, затем переходили в плавно поднимающуюся прямую (рис. 8.11). В табл. 8.1 приведены физико-химические константы для металлов и результаты измерений на эталонных металлах. Площадь ω, занимаемая одним атомом металла, вычислена как средняя величина для граней низших индексов. По ней найдено число атомов металла M^* на одном квадратном метре поверхности. Приведены значения плотности ρ металлов, необходимые для вычисления средних размеров его частиц на носителях; значения предельной, формально вычисленной (умножением общего числа атомов в 1 г на величину ω)

Таблица 8.1

Хемосорбция кислорода на металлах 8-й группы при 25 °С

Металл	Атомная масса	ρ, г/см³	ω, нм²	$A_т$, м²/г	$M^* \cdot 10^{19}$, ат/м²	$\alpha_0 \cdot 10^{19}$, ат/м²	O/M*
Fe	55,84	7,86	0,0935	1008	1,07	3,85	3,6
Ni	58,71	8,96	0,0667	684	1,50	2,58	1,7
Ir	192,20	22,42	0,0807	253	1,24	1,64	1,3
Ru	101,07	12,06	0,0735	438	1,36	1,51	1,1
Rh	102,91	12,4	0,0790	462	1,27	1,14	0,9
Pd	106,40	12,0	0,0832	471	1,20	0,80	0,7
Pt	195,09	21,45	0,0839	260	1,19	0,57	0,5

удельной поверхности металла $A_т$ при "атомарной" его дисперсности. Абсолютные величины хемосорбции кислорода α_0 на эталонных образцах вычислены для давлений, отвечающих началу прямолинейного участка изотерм. Частное от деления α_0 на M* есть атомное отношение O/M* в этой точке изотермы. O/M* были вычислены также и для многих других точек изотерм для построения сравнительных графиков O/M для образца в функции от O/M* для эталона [см. (8.8)] при определении дисперсности металла в образце. Эти графики имели такой же вид, как показанный на рис. 8.10 для водорода.

Из таблицы видно, что O/M* для эталонных образцов железа, никеля, иридия и рутения превышает единицу, особенно сильно для первых двух металлов. Как говорилось в разд. 8.4.2, это объясняется процессами внедрения атомов кислорода в приповерхностные слои этих металлов. Темкин и Кулькова [33] назвали такое превышение монослойного покрытия глубокой химической адсорбцией. С другой стороны, для платины O/Pt* = 0,5, по-видимому, свидетельствует о мостиковой связи атомов кислорода с поверхностными атомами этого металла.

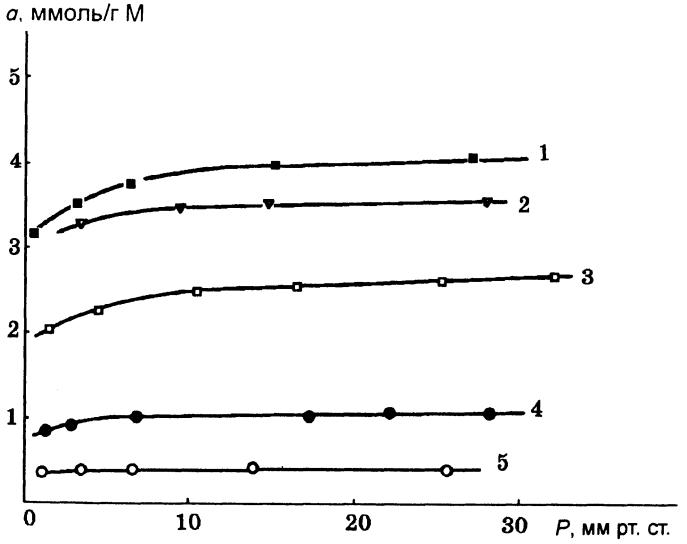


Рис. 8.12. Изотермы адсорбции кислорода (в расчете на 1 г металла) на нанесенных на оксид алюминия катализаторах при 25 °С с концентрацией: *1* — 2 % Rh; *2* — 1 % Fe; *3* — 1 % Ru; *4* — 1 % Pd; *5* — 23 % Ir [26].

На рис. 8.12 приведены изотермы хемосорбции кислорода на ряде нанесенных катализаторов, а в табл. 8.2 — выборочные результаты определения дисперсности (в виде величин A_M, определенных статическим и хроматографическим методами; M^*/M и $\bar{d}$).

Необходимо обратить внимание на то, что помещенные в таблицу также и величины общей поверхности $A_{общ}$ отнесены к 1 г катализатора (носитель + металл), а величины поверхности металла A_M — к 1 г чистого металла. Указаны отношения O/M числа атомов хемосорбированного (в точке начала прямолинейного участка изотермы) кислорода ко всем атомам металла. Эти величины являются мерой хемосорбции для данного металла, выраженной в атомной шкале величин. Хотя для железа и родия они одинаковы (0,80 и 0,81), дисперсность этих металлов M^*/M резко различна (0,22 и 0,90) по той причине, что железо поглощает большое количество кислорода (атомное отношение $O/Fe^* = 3,6$) в приповерхностных слоях, в то время как для родия наблюдалась адсорбция только на поверхности ($O/Rh^* = 0,9$). Это демонстрирует, насколько важно предварительное изучение хемосорбции на эталонном образце и соответствующее применение сравнительного метода. Если к этим образцам формально применить метод монослоя без предварительного определения стехиометрии хемосорбции, их дисперсность оказалась бы одинаковой, что противоречит результатам электронно-микроскопических исследований. Из таблицы видно, что дисперсность нанесенных металлов варьирует в широких пределах и зависит от природы металла, его концентрации на носителе и способа осаждения на носитель. Особо высокую дисперсность имели платиновые и родиевые катализаторы, в них почти каждый атом металла был доступен для хемосорбции. Наименее дисперсным оказался никелевый катализатор, в котором только около 9 % атомов являлись поверхностными, а размер частиц достигал 11 нм.

Таблица 8.2

Поверхность и дисперсность металлов 8-й группы

Образец	Катализатор	Содержание металлов, %	$A_{общ}$, м²/г	O/M	A_M, м²/г		M^*/M	$\bar{d}$, нм
					$A_{ст}$	$A_{хр}$		
1	Fe	8,8	150	0,8	220	220	0,22	3,5
2	Ni	20	260	0,15	60	60	0,088	11,2
3	Ir	6,9	—	0,42	69	63	0,27	3,9
4	Ru	1,0	190	0,55	220	220	0,50	2,5
5	Rh	0,5	170	0,81	415	420	0,90	1,2
6	Pd	1,8	175	0,27	185	185	0,39	2,8
7	Pt	2,7	200	0,44	245	255	0,88	1,2

Приведенные в этом разделе данные являются примером определения дисперсности металла по хемосорбции кислорода. Даже для таких металлов, как железо и никель, для которых ярко выражены процессы глубокой химической адсорбции, удается сделать этим методом удовлетворительную оценку дисперсности.

8.9. Метод газового титрования

Имеется еще один способ определения дисперсности металла на носителе, основанный на сочетании сорбционных и каталитических данных. Речь идет о так называемом газовом титровании. В этом методе окисленная поверхность металла восстанавливается водородом. Измеряется истраченное на это количество водорода и из него вычисляется удельная поверхность металла на основе нескольких допущений. Так, для платины, если измерения ведут при 25 °С, допускают [14], что:

а) окисление металла кислородом или воздухом при 25 °С ведет к полному окислению его поверхности с атомным отношением O : Pt = 1;

б) на освободившейся поверхности хемосорбируется водород в соответствии с атомным отношением H : Pt = 1.

Тогда реакция титрования записывается уравнением

$$PtO + 1{,}5H_2 \xrightarrow{25\,^\circ C} PtH + H_2O. \qquad (8.16)$$

Таким образом, расход трех атомов водорода на реакцию с кислородом и на хемосорбцию соответствует наличию одного поверхностного атома платины. Дальнейший расчет поверхности металла ведется по рассмотренной в предыдущих разделах схеме. Считается, что метод более чувствителен, чем метод хемосорбции водорода, так как расход трех атомов вместо одного может быть измерен с более высокой точностью, особенно для грубодисперсных металлов. Главным же преимуществом метода является возможность обойтись без предварительного восстановления поверхности водородом и последующего его удаления откачкой при высокой температуре. Эти операции часто приводят к спеканию металла, что не позволяет определить первоначальную его дисперсность. Метод газового титрования применялся и для других систем. Считается, что реакция хемосорбированного кислорода с водородом газовой фазы протекает по следующим уравнениям:

$$PdO + 3/2H_2 \xrightarrow{25\,^\circ C} PdH + H_2O \qquad [35], \qquad (8.17)$$

$$IrO + 3/2H_2 \xrightarrow{25\,^\circ C} IrH + H_2O \qquad [36], \qquad (8.18)$$

$$RuO_2 + 5/2H_2 \xrightarrow{25\,^\circ C} RuH + 2H_2O \qquad [37]. \qquad (8.19)$$

Кроме преимущества метода, указанного выше, следует отметить и недостатки, выявившиеся в практике его применения. Главный недостаток состоит в том, что численные коэффициенты реакций титрования уподоблялись стехиометрическим коэффициентам обычных химических реакций. Между тем они должны отражать количественные значения хемосорбции кислорода и водорода, которые зависят от условий предварительного окисления и последующего восстановления, т.е. от давления газа и особенно от температуры. Только в том случае, если поверхность металла полностью покрыта хемосорбированным кислородом, а после восстановления — хемосорбированным водородом эти значения могут считаться стехиометрическими коэффициентами и иметь целочисленные значения. В условиях же, когда хемосорбция кислорода и водорода при комнатной температуре неравновесна, можно говорить лишь о фактически наблюдаемых атомных отношениях, которые большей частью имеют дробные значения, и в коэффициентах реакции учитывать именно эти отношения.

Так, на примере титрования платины, для которой метод был предложен впервые и для которой он наиболее часто применяется, принятое атомное отношение O : Pt, близкое к единице, хотя и наблюдалось в работе [14] при 25 °C, но плохо воспроизводимо, по-видимому, из-за того, что эта температура лежит в области поднимающейся изобары адсорбции [16]. Разными исследователями на разных образцах металла получены величины этого отношения от 0,5 до 1,1. Во-вторых, как видно из разд. 8.5.1, нет никаких оснований принимать для водорода атомное отношение равным единице. Действительно (см. рис. 8.6), для нанесенной платины (25 °C) даже при давлении 0,5 торра H : Pt = 1,6, хотя для черни (восходящая неравновесная ветвь изобары) оно действительно близко к единице. В-третьих, должна быть учтена возможность неполноты реакции титрования. Хотя для платины, возможно, восстановление проходит полностью, с поверхности родия, например, кислород полностью снимается лишь при 100 °C, а поверхность рения вообще не восстанавливается при комнатной температуре. Поэтому все эти факторы должны быть учтены для конкретного металла и для конкретных условий проведения титрования. Напри-

мер, если провести окисление платины в равновесной области при 250 °C* и 0,6 торра, как в работе [30] (H : Pt* = 1,1), и титрование провести при 100 °C, приняв, что при этой температуре для оставшегося на платине водорода O : Pt* будет 1,4, т.е. таким, каким его наблюдали в работах [17, 31], то реакция титрования будет иметь коэффициенты [9]:

$$PtO_{1,1} + 1{,}8H_2 \xrightarrow[t = 100\,^\circ C,\ P = 1{,}0\ \text{торр}]{t = 250\,^\circ C,\ P = 0{,}6\ \text{торр}} PtH_{1,4} + 1{,}1H_2O. \qquad (8.20)$$

Эти коэффициенты устанавливаются обычным образом, а именно: в правой части должно быть 1,1 молекул воды, исходя из количества кислорода в левой части; тогда общее количество атомов водорода составит $1{,}4 + 1{,}1 \cdot 2 = 3{,}6$; это значит, что в левой части уравнения должно быть 1,8 молекул водорода. Количество поверхностных атомов платины по этой реакции равно общему расходу атомов водорода на титрование, деленному на 3,6.

В уравнении (8.20) над стрелкой записаны условия окисления металла; они определяют количество кислорода на его поверхности. Под стрелкой записаны условия измерения хемосорбции водорода. Само титрование также ведется при температуре 100 °C. В принципе, все три температуры, как и давление кислорода при окислении и давление водорода при окончании титрования, могут быть различными. Для этих условий и должны быть записаны соответствующие коэффициенты реакции.

Особенно необходим корректный учет атомного отношения O/M* для тех металлов, для которых наблюдаются процессы глубокой химической адсорбции кислорода. Эти процессы сильно зависят от температуры. Например, O/Rh* при комнатной температуре (см. табл. 8.1) равно 0,9, а при 200 °C 1,5 [25].

Кроме того, O/M* зависит от размера частиц в той области, где этот размер сопоставим с глубиной внедрения [32]. Например, если при комнатной температуре для крупных частиц железа атомное отношение равно 3,7, а для никеля 1,7, то при размере частиц меньше критического областью глубокой химической адсорбции становится вся частица, а сама область внедрения сокращается тем больше, чем меньше частица. Это приводит к уменьшению атомного отношения O/M* и при предельной дисперсности оно соответ-

* К сожалению, хемосорбция кислорода при этой температуре на образце с известной поверхностью измерена только в одной работе [30] в интервале 0,3—0,6 торра и получено не очень надежное значение O/Pt* (измерения проводились хроматографическим фронтальным методом на фольге с A = 0,1 м²). Здесь оно приводится как иллюстрация схемы расчета. В дальнейшем следует это значение уточнить.

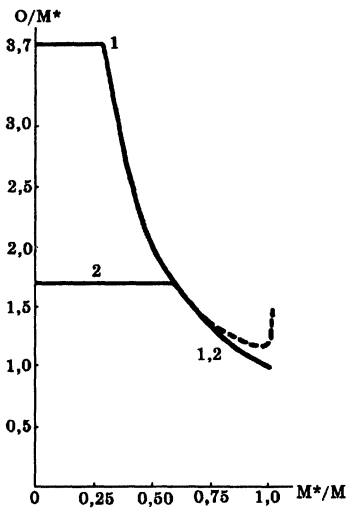


Рис. 8.13. Зависимость атомного отношения О/М* на железе (*1*) и никеле (*2*) от их дисперсности [32].

ствует стехиометрии оксида. Это хорошо видно из рис. 8.13, на котором по оси абсцисс размер частиц выражен не геометрической, а атомной мерой*.

В табл. 8.3 эти критические параметры даны для всех трех способов выражения дисперсности. Этот геометрический аспект вносит ограничение на использование как непосредственно хемосорбции кислорода, так и метода титрования при изучении дисперсности. И тот, и другой методы непригодны, если дисперсность имеет значение большее, чем указано в таблице, так как для малых частиц металла атомное отношение является переменной, неизвестной заранее величиной. Для частиц большего размера могут быть использованы атомные отношения, измеренные на эталонных образцах порошков и черней, частицы которых обычно очень велики. При этом, конечно, должно строго соблюдаться неоднократно подчеркиваемое ранее правило: измерения на исследуемых образцах должны проводиться точно в таких условиях, как и на эталонных.

Пример для железа и никеля приведен здесь для условий, когда измерения проводятся при комнатной температуре. Для остальных металлов 8-й группы при этих условиях, как видно из табл. 8.1, процессы глубокой химической адсорбции еще не играют заметной роли. Однако в методе газового титрования температуры могут быть значительно выше. Например, полнота реакции

Таблица 8.3

Предельные величины дисперсности М*/М, удельной поверхности *A* и размера частиц *d* для железа и никеля, если для оценки этих параметров используется хемосорбция кислорода

Металл	$M^*/M_{макс}$	$A_{макс}$, м²/г	$d_{мин}$, нм
Железо	0,27	270	2,3
Никель	0,60	410	1,4

* Штриховой кривой на этом рисунке обозначено оцененное ориентировочно повышение хемосорбционной способности очень малых частиц железа вследствие изменения их электронного состояния и координационной ненасыщенности поверхностных атомов (см. [32,34]).

титрования родия достигается лишь при 100 °С, а окисление металла авторы [25] рекомендуют проводить при 200 °С. Поэтому при этой температуре, когда процессы внедрения уже весьма интенсивны, необходимо брать O : Rh* = 1,5, а не 0,9, как при комнатной температуре. Реакция титрования в этом случае будет иметь вид (если использовать атомные отношения, приведенные в [9])

$$RhO_{1,5} + 2{,}1H_2 \xrightarrow[t=100\,^\circ C,\ P=100\ торр]{t=200\,^\circ C,\ P=100\ торр} RhH_{1,2} + 1{,}5H_2. \quad (8.21)$$

Для ориентировки в выборе условий титрования для разных металлов ценную информацию можно получить из изобар адсорбции, типа указанных на рис. 8.2—8.4 и 8.6.

Метод газового титрования продолжает интенсивно развиваться. В работе Будара и сотр. [38] в значительной мере преодолены недостатки их прежних работ, посвященных этому методу.

Эти авторы, как и раньше [14], проводили реакцию титрования для платины при комнатной температуре. Но, в отличие от прежней работы, они, во-первых, суммировали практически все известные данные о стехиометрии хемосорбции водорода и кислорода, в том числе и в неравновесной области температур и, во-вторых, провели собственное измерение на тщательно очищенных платиновых порошках. В результате авторы отказались от предложенных ранее целочисленных коэффициентов титрования и приняли, что в расчет следует вводить лишь фактически измеренные коэффициенты, причем эти коэффициенты в большинстве работ имели не слишком большой разброс, особенно для хемосорбции водорода. Более значительные отклонения в некоторых работах они объясняли влиянием поверхностных загрязнений. Действительно, даже небольшие примеси щелочных металлов заметно снижают хемосорбцию водорода, а примесь калия, наоборот, увеличивает хемосорбцию кислорода. Если же поверхность металла тщательно очищена, то атомные отношения сохраняют завидное постоянство, несмотря на неравновесную область измерений. По-видимому, при 25 °С достигаются стационарные значения адсорбции, возрастающие с течением времени настолько медленно, что изотермы адсорбции при этой температуре выходят практически на горизонтальную прямую в интервале давлений от 7,5 до 375 торр.

Атомные отношения, найденные авторами, составляли 1,10±0,08 для водорода и 0,71±0,06 для кислорода. По-видимому, их следует считать наиболее надежными величинами, определенными в настоящее время для хемосорбции водорода и кислорода на платине

при 25 °С. В соответствии с ними реакция титрования будет иметь вид

$$RtO_{0,7} + 1{,}25H_2 \xrightarrow[t=25\,^\circ C,\ P=7{,}5\div 375\ \text{торр}]{t=25\,^\circ C,\ P=7{,}5\div 375\ \text{торр}} RtH_{1,1} + 0{,}7H_2O. \quad (8.22)$$

Титрование, как и измерение хемосорбции, проводилось в этой работе также при 25 °С.

8.10. Заключение

Как показывают приведенные в этой главе методики, а также результаты экспериментальных исследований, хемосорбционный метод оказался весьма эффективным средством определения дисперсности нанесенных металлических катализаторов. В большинстве случаев этим методом удается достаточно надежно и с хорошей относительной точностью оценить величину активной поверхности металла или число его поверхностных атомов, доступных для реагирующих веществ, а также средний размер частиц.

Эта информация является весьма ценной как для теории катализа, так и для понимания роли различных факторов в увеличении каталитической активности и, в первую очередь, конечно, роли дисперсности металла. Ее значение особенно велико при синтезе оптимальных катализаторов с максимальной каталитической активностью, а также в заводском контроле за состоянием катализаторов в процессе их эксплуатации.

Как было видно из приведенных в главе данных, наиболее часто для определения дисперсности металлов применяется водород, атомное отношение для которого мало зависит от химической природы металла, а взаимодействие имеет преимущественно поверхностный характер. Однако он не пригоден для палладия, а экспериментальная методика измерения хемосорбции водорода, требующая наличия высоковакуумных установок, практически недоступна для осуществления производственного контроля.

Как показало исследование нанесенных катализаторов 8-й группы периодической системы, необратимая и быстрая хемосорбция кислорода при комнатной температуре оказалась удобной для экспериментального измерения импульсным хроматографическим методом, который дает возможность быстрой оценки дисперсности в условиях как научно-исследовательских институтов, так и заводских лабораторий. Однако интерпретация полученных данных более сложна

из-за ярко выраженной специфичности в величинах атомных отношений для металлов различной природы, обусловленной, помимо других причин, разной степенью хемосорбционного внедрения в приповерхностные слои их решетки. Это накладывает ограничения на интервал дисперсности катализаторов, особенно железных и никелевых, в котором метод хемосорбции кислорода может быть применен. Тем не менее, использование сравнительного метода позволяет делать вполне удовлетворительные определения дисперсности большинства металлов даже в неравновесной области температур. Нужно отметить, что прием сравнения хемосорбционных свойств со свойствами хорошо изученных эталонных образцов значительно повышает надежность определений при использовании любых адсорбтивов.

Оценка высокой дисперсности металлов на носителях сопряжена с рядом трудностей, которые для таких методов, как электронно-микроскопический и рентгеновский, связаны с тем, что размеры исследуемых частиц находятся на границе или за пределами разрешения приборов, а хемосорбционные свойства становятся существенно отличными от свойств макрочастиц. Тем не менее, в этой области наиболее перспективным является хемосорбционный метод, чувствительность которого, в противоположность другим методам, с увеличением дисперсности возрастает.

Прогресс хемосорбционного метода в ближайшем будущем, вероятно, будет определяться успехами теоретического и экспериментального исследования хемосорбционных свойств чистых металлов, а также исследования разными методами хемосорбционных и физических свойств нанесенных металлов. Предстоит детально изучить влияние природы носителя на хемосорбцию нанесенного металла, особенно если он находится в высокодисперсном состоянии, а также на процессы миграции хемосорбированных атомов на носитель и влияние этих процессов спилловера на оценку дисперсности.

Весьма перспективен метод газового титрования, позволяющий в значительной мере избежать спекания металла при тренировке образцов перед измерениями. Корректность метода может быть значительно повышена при детальном учете хемосорбционных коэффициентов при окислении, восстановлении и измерении количества оставшегося на поверхности водорода.

Еще очень мало исследована проблема определения дисперсности других металлов, а также оксидов металлов на носителях, не затронутая в этой главе.

Можно надеяться, что дальнейшие исследования в области применения хемосорбционного метода позволят повысить его надежность и расширить круг изучаемых систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Emmet P.H., Brunauer S.** // J. Amer. Chem. Soc. — 1937. — Vol. 59. — P. 310, 1553.
2. **Карнаухов А.П.** // Методы исследования катализаторов и каталитических реакций. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1971. — Т. 4. — С. 96.
3. **Бурштейн Р.Х., Левин П.И., Петров С.И.** // Журн. физ. химии. — 1934. — Т. 5. — С. 209.
4. **Боресков Г.К., Карнаухов А.П.** // Журн. физ. химии. — 1952. — Т. 26. — С. 1814.
5. **Полторак О.М., Боронин В.С.** // Журн. физ. химии. — 1965. — Т. 39. — С. 1476.
6. **Spenadel L., Boudart M.** // J. Phys. Chem. — 1960. — Vol. 64. — P. 204.
7. **Adler S.F., Keavney J.J.** // J. Phys. Chem. — 1960. — Vol. 64. — P. 208.
8. **Gruber H.L.** // J. Phys. Chem. — 1962. — Vol. 66. — P. 48.
9. **Карнаухов А.П.** // Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводородов. — Новосибирск: Институт катализа, 1978. — С. 136.
10. **Буянова Н.Е., Карнаухов А.П., Королева Н.Г. и др.** // Кинетика и катализ. — 1975. — Т. 16. — С. 741.
11. **Богданчикова Н.Е., Боронин В.С., Булгаков Н.Н. и др.** // Кинетика и катализ. — 1984. — Т. 25. — С. 1181, 1189.
12. **Богданчикова Н.Е., Буянова Н.Е., Зайковский В.И. и др.** // Кинетика и катализ. — 1989. — Т. 30. — С. 207.
13. **Карнаухов А.П., Буянова Н.Е.** // Физико-химическое применение хроматографии. Ред. К.И. Сакодынский. — М.: Химия, 1973. — С. 187.
14. **Benson J.E., Boudart M.** // J. Catal. — 1965. — Vol. 4. — P. 704.
15. **Буянова Н.Е., Запреева О.Ф., Карнаухов А.П. и др.** // Кинетика и катализ. — 1977. — Т. 18. — С. 736.
16. **Боронин В.С., Полторак О.М., Смирнова Н.Н., Левицки А.** // Вестн. МГУ. Химия. — 1975. — № 1. — С. 13.
17. **Боронин В.С., Полторак О.М., Туракулова А.О.** // Журн. физ. химии. — 1974. — Т. 48. — С. 258.
18. **Boudart M., Aldag A., Benson J.E. et al.** // J. Catal. — 1966. — Vol. 6. — P. 92.
19. **Vannice M.A., Benson J.E., Boudart M.** // J. Catal. — 1970. — Vol. 16. — P. 348.
20. **Weidenbach G., Fürst H.** // Chem. Techn. — 1963. — Vol. 15. — P. 589.
21. **Mears D.E., Hansford R.C.** // J. Catal. — 1967. — Vol. 9. — P. 125.
22. **Adams C.R., Benesi H.A., Curtis R.M., Meisenheimer R.G.** // J. Catal. — 1962. — Vol. 1. — P. 336.
23. **Коврижина О.В., Косцельский Т., Буянова Н.Е., Карнаухов А.П.** // Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводородов. Тез. совещ. — Новосибирск, 1978. — С. 111.
24. **Aben P.C.** // J. Catal. — 1968. — Vol. 10. — P. 224.
25. **Wanke S.E., Dougharty N.A.** // J. Catal. — 1972. — Vol. 24. — P. 367.
26. **Буянова Н.Е., Карнаухов А.П.** // Адсорбция и пористость. — М.: Наука, 1976. — С. 131.
27. **Богданчикова Н.Е., Буянова Н.Е., Зайковский В.И. и др.** // Кинетика и катализ. — 1989. — Т. 30. — С. 1148.
28. **Боресков Г.К.** // Гетерогенный катализ в химической промышленности. — М.: Госхимиздат, 1955. — С. 5.
29. **Буянова Н.Е., Запреева О.Ф., Карнаухов А.П.** // Кинетика и катализ. — 1978. — Т. 19. — С. 1196.
30. **Netzer F.P., Gruber H.L.** // Z. Phis. Chem. — 1973. — Bd. 85. — S. 159.
31. **Туракулова А.О., Боронин В.С., Полторак О.М.** // Вестн. Моск. ун-та. Химия. — 1974. — № 1. — С. 143.
32. **Карнаухов А.П.** // Дис.... докт. хим. наук. — Новосибирск, 1972. — 419 с.

33. **Темкин М.И., Кулькова Н.В.** // Докл. АН СССР. — 1955. — Т. 105. — С. 1021.
34. **Карнаухов А.П.** // Кинетика и катализ. — 1971. — Т. 12. — С. 1520.
35. **Sermon P.A.** // J. Catal. — 1972. — Vol. 24. — P. 460.
36. **Brooks C.S.** // J. Coll. Interface Sci. — 1970. — Vol. 34. — P. 419.
37. **Kubicka H.** // React. Kinet. Catal. Lett. — 1976. — Vol. 5. — P. 223.
38. **O'Rear D.J., Luffler D.G., Boudart M.** // J. Catal. — 1990. — Vol. 121. — P. 131.

СПИСОК ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Трепнел Б. Хемосорбция. — М.: Издатинлит, 1958. — 327 с.
Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. — М.: Мир, 1978. — 432 с.
Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. — М.: Наука, 1986. — 303 с.

Глава 9

МОРФОЛОГИЯ ПОРИСТЫХ ТЕЛ

9.1. Введение

Физическая адсорбция газов и паров, как правило, изучается на адсорбентах с достаточно большой удельной поверхностью. Скорость каталитических процессов также зависит от поверхности катализаторов. Эта поверхность развита в порах, и даже в том случае, когда объектом исследования являются дисперсные порошки, промежутки между их контактирующими частицами образуют пористую систему. Как будет показано в настоящей и последующих главах, такие системы обладают рядом особенностей, отличающих их от простой совокупности неконтактирующих частиц.

Так сложилось, что сначала были разработаны методики определения геометрических параметров пористых тел — удельной поверхности, объема и размера пор, а уже потом получены данные об их геометрическом строении (морфологии). Причиной является более позднее развитие метода электронной микроскопии по сравнению с адсорбционными и ртутно-порометрическим методами*.

Признавая важность определения геометрических параметров, необходимо отметить, что их часто оказывается недостаточно для понимания многих свойств пористых тел, таких как механическая прочность, теплопроводность, электропроводность, сорбционных и диффузионных свойств. Без знания морфологии невозможно создать и строго научную теорию синтеза адсорбентов и катализаторов с желаемыми текстурными характеристиками.

Ученых давно интересовал вопрос о том, как устроены пористые тела, однако из-за отсутствия реальных возможностей изучить их строение приходилось довольствоваться только догадками. Долгое время господствовали представления о каналах, полостях в сплошном теле. Первые электронные микроскопы не имели достаточного разрешения, чтобы изучить детали этого строения. Только после их усовершенствования и развития методик препарирования удалось, наконец, сделать первые успехи в этом направлении.

---

* Имеются в виду такие усовершенствования метода электронной микроскопии, которые сделали возможным его применение для изучения морфологии пористых тел [39].

9.2. Корпускулярные и губчатые системы

Оказалось, прежде всего, что пористые тела по своей структуре делятся на два основных типа [1]. Корпускулярные пористые тела состоят из слипшихся или сросшихся частиц разной формы и размера, и порами являются промежутки между этими частицами. В губчатых телах невозможно выделить отдельные первичные частицы и поры в них представляют сеть каналов и полостей различной формы и переменного сечения. Типичным примером первого типа являются силикагели, состоящие из сферических частиц, второго типа — пористые стекла, в которых отдельные полости связаны друг с другом каналами.

Последующие исследования [2] показали, что имеются смешанные корпускулярно-губчатые (в первичных частицах тонкие поры губчатого строения) и губчато-корпускулярные (в крупных полостях губчатых систем отложения мелких частиц) тела. Кроме того, оказалось, что большинство пористых систем являются корпускулярными (почти все адсорбенты и катализаторы, получаемые методами коллоидно-химического осаждения, практически все кристаллические системы); губчатые системы образуются, например, при удалении какого-либо компонента из многофазной системы. Если при таком удалении остающаяся фаза является кристаллической (например, для многих скелетных катализаторов), образуется все же корпускулярная структура или еще один тип смешанной корпускулярно-губчатой системы, в которой гранулы корпускулярного пористого тела пронизывают крупные поры — каналы губчатого строения.

Исследования морфологии пористых тел позволили понять природу пористости, связать морфологические характеристики с экспериментально определяемыми параметрами этих систем. Стало ясно, что первичными морфологическими характеристиками корпускулярного пористого тела являются форма и размер первичных частиц, способ и плотность их упаковки в разных участках зерна, степень срастания частиц друг с другом; для губчатых систем — форма и размер полостей и их пространственное распределение, форма, размер и число каналов, соединяющих друг с другом эти полости. Именно эти характеристики определяют все вторичные свойства — геометрические и физические. Действительно, для корпускулярного пористого тела удельная поверхность определяется размером частиц и степенью их срастания или взаимного перекрывания, форма пор — формой частиц и способом их упаковки, удельный объем пор — плотностью этой упаковки, причем этот объем не зависит

от размера частиц; размер пор зависит как от размера частиц, так и от плотности их укладки; прочность, теплопроводность и электропроводность определяются числом и характером контактов каждой частицы с соседями, а также их пространственным распределением и наличием макродефектов. Диффузионные свойства также зависят от характера упаковки разных по размеру и форме частиц.

При таком подходе стало возможным создание теории направленного синтеза адсорбентов и катализаторов. В ней должны учитываться физико-химические факторы, влияющие на указанные первичные параметры пористого тела на всех стадиях его получения и, в первую очередь, на размер частиц и их упаковку.

Надо сказать, что в реальных корпускулярных системах довольно редки случаи идеальных контактов. Чаще всего частицы срастаются друг с другом из-за пониженной свободной энергии в местах их контактов. Срастание происходит за счет процессов поверхностной или объемной диффузии или за счет перехода части вещества в объем (в частности, при его растворении) с выпуклой или плоской поверхности и последующего осаждения в местах контактов. Скорость этих процессов зависит от температуры. Так, термическое спекание при температуре около 1000 °С и гидротермальное спекание силикагелей и алюмосиликагелей в автоклавах при 180 °С и давлении до 10 атм за несколько часов способно превратить корпускулярную систему в губчатую. При комнатной температуре эти процессы (которые часто называют старением) для многих систем идут очень медленно. Тем не менее, они упрочняют корпускулярную систему, более или менее предохраняя ее от разрушения при механических воздействиях.

По этим причинам идеальными корпускулярными или губчатыми системами являются только модели пористых тел. В реальных корпускулярных телах текстура их пор определяется не только главными параметрами — размером, формой и расположением частиц, но и степенью их срастания. В кристаллических пористых системах идеальному примыканию плоскостей кристаллов препятствует наличие дефектов, примесей, ионов на их поверхности и т.д. Все эти факторы также должны приниматься во внимание при детальном изучении пористых систем, образованных аморфными или кристаллическими частицами.

Необходимо также иметь в виду и морфологическую иерархию, на что обращено внимание в работе [14]. Наименьшими элементами пористого тела являются его первичные частицы в корпускулярных системах и полости или каналы в губчатых. Морфология первичных частиц наиболее подробно исследована, поскольку, как было сказа-

но, она определяет величину поверхности. Вторичный элемент — зерно адсорбента или катализатора — состоит из совокупности первичных элементов. Морфология зерна учитывает пространственное расположение первичных элементов. При этом возможны варианты: а) статистически однородное случайное распределение частиц (пор) по всему телу; б) частично упорядоченное или регулярное расположение частиц (пор), например, пластинок, наложенных базисными плоскостями друг на друга; продольно упакованных игольчатых частиц; полостей и окон в кристаллах цеолитов и т.д.; в) группировка частиц (пор) в агрегаты с образованием бидисперсных (бипористых) систем с резко различающимися размерами пор. Морфология зерен исследована менее подробно, хотя она определяет многие свойства пористого тела, перечисленные выше. Следующая ступень иерархии — упаковка зерен в адсорбционных колоннах, контактных аппаратах. В ней учитываются неоднородности, возникающие при разных способах засыпки, пристеночные эффекты и т.д. Упаковка зерен имеет большое значение при изучении диффузии и распределения поля температур в контактных аппаратах.

9.3. Классификация пористых систем по размерам пор

Прежде чем приступить к систематическому изложению данных о морфологии пористых тел, необходимо сказать об установившейся в литературе их классификации по размерам пор. Действительно, каково бы ни было строение пористых систем, важное значение имеет размер пор в них. Такая классификация в свое время была предложена Дубининым [3], а в несколько измененном виде она принята в виде рекомендации Международным Союзом по чистой и прикладной химии (ИЮПАК) [4]. Согласно последней, микропоры имеют размер менее 2 нм, мезопоры — в интервале от 2 до 50 нм, макропоры — свыше 50 нм. Недавно микропоры были подразделены на более тонкие ультрамикропоры, в которых адсорбционный потенциал повышен из-за близости стенок пор, и супермикропоры, имеющие промежуточный размер между ультрамикропорами и мезопорами.

Происхождение этой классификации в основном обязано выделению области пор, в которых происходит (и может быть измерена) капиллярная конденсация, вследствие которой на изотермах наблюдается характерный гистерезис (см. гл. 11). Эта область названа мезопорами. Все поры меньше мезопор названы микропорами, больше мезопор — макропорами.

9.4. Морфология типичных пористых тел

Многочисленные исследования морфологии пористых тел (в основном, методом электронной микроскопии) позволили систематизировать данные о форме первичных, а часто и вторичных частиц в корпускулярных системах, а также о форме пор в губчатых системах. Хотя эта форма в некоторых случаях оказалась сложной, для большинства распространенных пористых тел удалось выделить элементы сравнительно простой формы. В таблице дан пример систематизации типичных пористых тел по форме их первичных (пэ) и вторичных (вэ) элементов [2].

Форма частиц и пор в пористых твердых телах

Тип структуры	Форма частиц или пор	Системы
Корпускулярная	Сферические или овальные частицы	Сажи (вэ), силикагели, алюмосиликагели, аэросилы, почти все свежеполученные гели и аэрогели аморфного строения, песок
	Пластинки, слои	Каолинит, диккит, тальк, слюда, монтмориллонит, вермикулит, графит, активированные угли (пэ), сажи (пэ), гидроксид магния, оксид магния (вэ), оксид железа, йодистое серебро, оксид молибдена
	Иглы, волокна	Гидроксид и оксид железа, оксид вольфрама, гидроксид меди, гель оксида ванадия, оксид циркония, бемит и псевдобемит, γ-Al_2O_3 (вэ), аттапульгит, волокнистый углерод, бумага, фильтры, пряжа, волокнистые полимеры
	Веретена	Оксид меди (вэ), оксид железа (вэ), сульфат бария, гидроксид цинка
	Трубки	Энделлит, галлуазит, хризотиласбест, палыгорскит, сепиолит
	Многогранники	Карбонизованные угли (пэ), скелетные катализаторы (пэ), цеолиты, оксид магния (пэ), γ-Al_2O_3 (пэ), оксид железа (пэ), оксид циркония, напыленные пленки металлов, кристаллические частицы различного происхождения
Губчатая	Каналы, многогорлые бутылкообразные поры	Пористые стекла, активированные угли (вэ), скелетные катализаторы (вэ), целлюлозные фильтры, пленки анодного оксида алюминия, вспененные и пористые материалы из металлов, керамики, полимеров

Конечно, этим перечнем далеко не исчерпывается все многообразие реальных пористых материалов, однако она иллюстрирует один из возможных подходов к их классификации. Ясно, что эта таблица может быть расширена внесением в нее многих других реальных систем. Укажем также, что выделение сравнительно простых форм частиц или пор является необходимым шагом к созданию моделей пористых систем, рассмотренных в следующей главе.

Поскольку во многих системах форма первичных и вторичных элементов значительно различается, в необходимых случаях в скобках дается соответствующее пояснение. В связи с этим одна и та же система может появляться в таблице несколько раз. Например, иглы γ-Al_2O_3 являются вторичными элементами, поскольку они состоят из первичных элементов — микроблоков-многогранников. Кроме того, форма частиц может различаться при изменении условий получения. Например, оксид железа, осажденный при низких pH, имеет форму толстых гексагональных пластинок, при высоких pH — форму игл. Ниже будет описана морфология распространенных или наиболее характерных систем.

9.4.1. Системы из сферических и овальных частиц

Эти системы широко распространены, они особенно типичны для аморфных тел. Как показано в [5], при коллоидно-химическом осаждении на первой стадии очень часто образуются аморфные сферические частицы и лишь последующие процессы кристаллизации золя или геля приводят к образованию полиэдрических кристаллов с распадом первичных частиц. Для некоторых систем (золи SiO_2, алюмокремневый гель) кристаллизация при комнатной температуре идет настолько медленно, что аморфное состояние может сохраняться годами и десятилетиями, для других, таких как золь TiO_2, кристаллизация начинается через 1—2 ч.

Силикагели. Наиболее типичной и изученной системой этого класса являются силикагели. Их глобулы в зависимости от условий синтеза могут иметь различный размер и различную плотность упаковки. Хотя неоднородность структуры каждого данного образца обусловлена вариацией обоих этих параметров, оказалось, что размеры частиц как правило мало различаются, значительно большие колебания имеются в плотности упаковки, т.е. в числе касаний каждой данной частицы с соседями. Это означает, что нео-

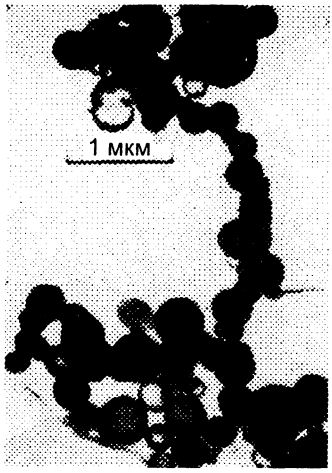


Рис. 9.1. Микрофотография золя диоксида титана [39].

днородность в распределении размера пор в основном обусловлена вариацией плотности упаковки частиц, но не вариацией их размера.

В работе [6] синтезирован и изучен так называемый "эталонный ряд" силикагелей (8 образцов, см. далее рис. 11.3). Изменяя условия синтеза, авторам удалось получить образцы с сильно различающимися параметрами. Так, средний размер глобул в этом ряде варьировал от 4,5 до 8,5 нм, что соответствовало удельной поверхности от 625 до 320 $м^2/г$. Объем пор изменялся от 0,26 до 1,7 мл/г, что соответствует средним числам касаний частиц друг с другом от 7,5 до 2,5. Преобладающий диаметр пор колебался от 2,5 до 21 нм.

На примере силикагелей можно проследить эволюцию системы при их синтезе через стадии: истинный раствор — золь — гель — ксерогель [7,8]. Монокремневая кислота $Si(OH)_4$, существующая в виде истинного водного раствора, весьма склонна к полимеризации, которая начинается при концентрации кремнезема в растворе свыше 0,01—0,02 %, т.е. выше его растворимости в воде. В образующейся поликремневой кислоте атомы кремния связаны силоксановыми связями —Si—O—Si—. Продуктом полимеризации являются мицеллы аморфного строения, имеющие форму глобул как и для диоксида титана (рис. 9.1). В коллоидном растворе — золе — мицеллы подчиняются законам броуновского движения. На их поверхности имеется гидратная оболочка; молекулы воды связаны с поверхностными группами OH водородной связью. Кроме того, при pH > 3,5 поверхность мицелл несет отрицательный ионный заряд. То и другое препятствует образованию связей между глобулами при их столкновениях. Золь — динамическая система, изменяющаяся во времени. Размер его глобул постепенно увеличивается как за счет продолжающегося процесса полимеризации (осаждение кремнезема из раствора), так и за счет растворения малых частиц и осаждения кремнезема на более крупных частицах. Поэтому для целенаправленного синтеза будущего ксерогеля — силикагеля важно выбрать

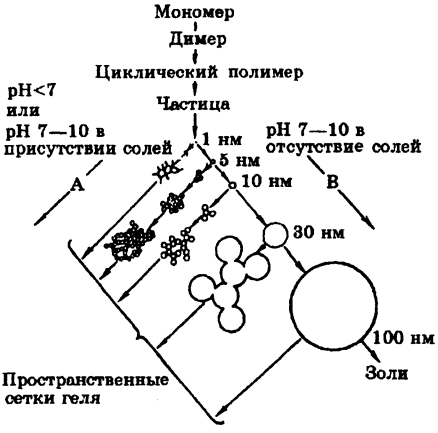


Рис. 9.2. Полимеризация кремнезема по Айлеру [9].

момент перехода золя в гель. Именно размер глобул при этом переходе (для кремнезема он варьировал от 2—4 до 100—200 нм [7])* определяет предельную величину поверхности конечного силикагеля; на последующих стадиях она может лишь уменьшаться. В разбавленных растворах, а также при pH > 7, когда отрицательный заряд на поверхности мицелл весьма значителен, глобулы с течением времени продолжают расти без агрегации вплоть до размеров 100—200 нм; конечный ксерогель в этом случае имеет малую поверхность. При pH < 7 ионный заряд мицелл небольшой и их столкновения уже в самом начале полимеризации, когда они малы по размеру, приводят к образованию агрегатов; конечный ксерогель имеет большую удельную поверхность. Айлер [9] наглядно изобразил процесс полимеризации схемой на рис. 9.2. Стрелки указывают изменения системы со временем. Добавление электролита при высоких pH снимает поверхностный заряд и ведет к агрегации глобул на достигнутой стадии роста их размера. Таким образом, варьированием pH и добавлением солей можно получить гель с различным размером глобул.

Существен вопрос о структуре геля. В нем мицеллы удерживаются друг возле друга ван-дер-ваальсовыми, а затем и химическими силоксановыми — Si—O—Si— связями. Рост первичной ячейки из двух спаренных мицелл происходит преимущественно по ее концам, где минимален энергетический барьер, обусловленный остаточными силами отталкивания. Так образуются цепи глобул, лишь в некоторых местах связанных друг с другом. В результате образуется объемная, чрезвычайно рыхлая переплетенная сетка геля, в котором доля интермицеллярной жидкости составляет 98—99 %, а на

* Формально рассчитанные значения удельной поверхности составляют для наименьшего и наибольшего значений 1350 и 13,5 м^2/г соответственно. Однако из-за блокирования значительной доли поверхности у мест контакта глобул [2] доступная поверхность силикагелей редко достигает значений 700—800 м^2/г. В аэрогелях из-за их рыхлой упаковки она может быть несколько большей.

долю глобул приходится всего 1—2 %. Тем не менее, это уже жесткая (в смысле потери возможности движения до того изолированных глобул), хотя и очень эластичная система.

Гелеобразование можно осуществить двояким образом [7, 14]. Как было сказано, при малых pH раствора, а также при достаточной концентрации SiO_2 в золе, последний постепенно переходит в гель и без добавления электролитов. Этот процесс, называемый желатинизацией (застудневанием) можно ускорить повышением температуры. В результате образуется сетка геля во всем объеме золя с равномерно-неоднородным расположением глобул.

Другой способ, который можно осуществить при высоких pH, состоит в добавлении электролитов, которые снимают отрицательный заряд и вызывают быструю коагуляцию глобул в агрегаты, выпадающие в осадок. В этом случае гель имеет бидисперсную структуру: его первичная пористость образована промежутками между рыхло упакованными первичными глобулами, вторичная пористость — пространством между агрегатами.

Но и в образовавшемся геле также происходят изменения во времени, вызванные перераспределением кремнезема. Они названы старением. Вследствие большей растворимости кремнезема с поверхности глобул (тем большей, чем меньше их размер) по сравнению с его растворимостью у мест их контакта, кремнезем переносится в область контакта частиц, что несколько уменьшает общую поверхность системы. Однако главное значение в дальнейшей судьбе геля имеет его упрочнение из-за зарастания мест контакта. Если стадия золя определяет максимальную удельную поверхность будущего ксерогеля, то стадия геля и особенно степень его старения определяют другую важнейшую характеристику ксерогеля — объем его пор и в значительной степени их размер. Объем пор в моноглобулярной дисперсной системе зависит только от плотности их упаковки, размер пор — промежутков между глобулами — также от плотности упаковки и, кроме того, от размеров глобул [2]. При сушке геля происходит его деформация и чрезвычайно развитый объем пор может либо слегка, либо в очень значительной степени изменяться. При сушке в геле появляются вогнутые мениски интермицеллярной жидкости, в результате чего возникают мощные стягивающие усилия, вызывающие деформацию структуры, степень которой зависит от соотношения капиллярных сил и противодействующей им прочности скелета геля. При медленной сушке свежего несостарившегося геля эти длительно действующие капиллярные силы разрушают слабый его скелет и происходит практически полная переупаковка глобул с образованием плотно-

го ксерогеля с малым значением пористости порядка 0,35, отвечающей плотной случайной упаковке шаров. Образуется равномерно неоднородная структура пор независимо от того, по какому из двух способов получен гель (рис. 9.3, *а*). Сушка сильно состарившегося и, значит, прочного гидрогеля мало деформирует его скелет, что дает ксерогель с большим значением пористости (порядка 0,7—0,8). В этом случае агрегатная структура геля, если она образовалась при его осаждении, частично сохраняется и в конечном ксерогеле. Именно такая структура силикагеля показана на рис. 9.3, *б*.

Можно вообще избежать деформации геля при сушке и тем самым полностью сохранить его структуру. Кистлеру [11] удалось это сделать, заместив воду в гидрогеле на этиловый спирт, а затем нагрев алкогель в автоклаве до температуры выше критической температуры этанола, удаляя таким образом спирт без образования жидкого мениска. Полученный так аэрогель имел пористость 98—99 %. Другой способ, приводящий к тому же результату, применен Ка-

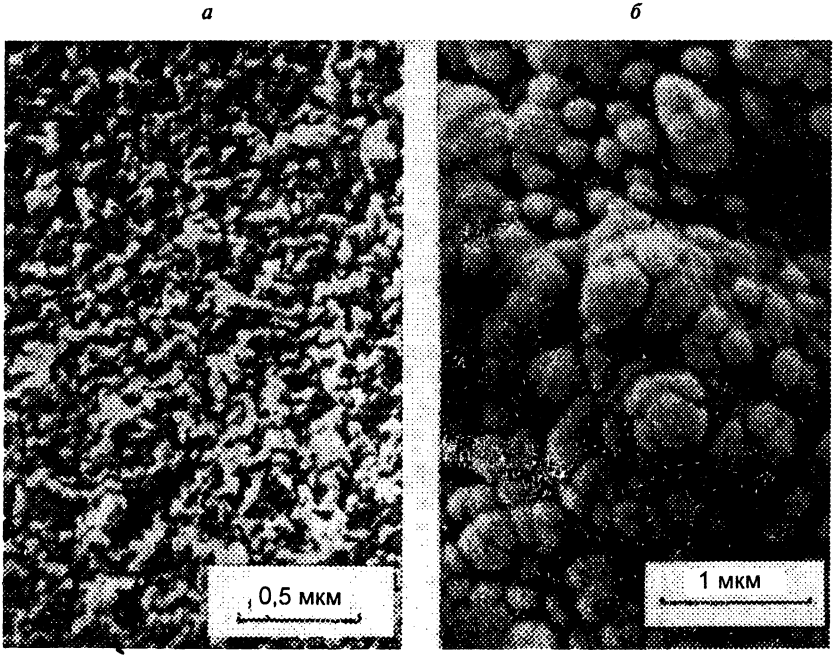


Рис. 9.3. Микрофотография: *а*) реплики с поверхности скола крупнопористого силикагеля (первичная структура) [39]; *б*) вторичной структуры другого образца силикагеля.

Фото Крюковой Г.Н. (Институт катализа).

макиным [12], который удалял замороженную интермицеллярную воду возгонкой в вакууме. Промежуточные структуры между этими двумя крайними случаями можно получить, изменяя продолжительность и температуру старения.

Таким образом, анализ влияния различных факторов на геометрические параметры системы на всех стадиях получения силикагеля позволяет целенаправленно синтезировать образцы с любой желаемой текстурой [10, 13, 14].

Коаксерогели. В отличие от вышеописанного способа последовательного чередования стадий (гидролиз силиката с образованием кремневой кислоты; начало полимеризации с образованием низкомолекулярных форм кремнекислоты (НМК), дальнейшая поликонденсация с образованием золя, коагуляция золя в гель) силикагели могут быть получены слиянием их в одну стадию. Для этого осаждают SiO_2 с помощью сильных коагуляторов высокой концентрации, значительно превышающей критическую концентрацию коагуляции. При таком способе в коллоидной системе одновременно сосуществуют все продукты конденсации кремнекислоты: низкомолекулярные ее формы размером 0,3—1,0 нм, глобулы диаметром 5—8 нм, агрегаты глобул размером 10^2—10^3 нм. В результате после сушки получают коаксерогель, в котором поры представляют собой промежутки между столь различными по размеру частицами, текстура которого является разнороднопористой с параметрами, различающимися на несколько порядков: удельной поверхностью от 20 до 550 $м^2/г$, объемом пор от 0,4 до 4,5 $см^3/г$, размером пор от 0,3 нм до нескольких тысяч нм.

Методы получения коаксерогелей до недавнего времени имели эмпирическую основу [42] и нужная структура достигалась после многочисленных опытов. В работе [41] впервые создана теория их направленного синтеза, основанная на изменении соотношения перечисленных форм кремнезема. Выделены два крайних типа текстуры (рис. 9.4). В первом глобулы кремнезема имеют очень рыхлую упаковку типа аэросила или сажи. Поверхность глобул почти полностью доступна молекулам адсорбата за исключением мест вблизи их контакта, занятых очень мелкими частицами НМК. Образцы этого типа имеют большую удельную поверхность и большой объем мезопор. Во втором типе почти все пространство между глобулами заполнено частицами НМК, беспорядочная упаковка которых создает систему микропор, доступных лишь самым маленьким молекулам адсорбата. Для обычно используемых молекул азота и аргона доступна лишь внешняя поверхность агрегатов. Образцы этого типа имеют малую удельную поверхность и меньший объем пор значи-

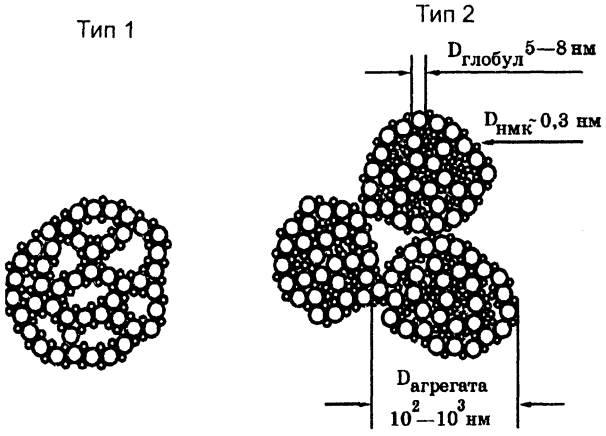


Рис. 9.4. Модели структур коаксерогелей типов 1 и 2 [41].

тельного размера. При механической обработке образцов первого типа их структура разрушается и в результате переупаковки глобул образуется более однороднопористая структура.

Образование того или иного типа коаксерогелей и их промежуточных форм зависит от соотношения скоростей образования разных фрагментов системы — НМК, глобул и агрегатов глобул — и от скорости переноса НМК и глобул в агрегаты. Направления и скорость переноса частиц в места их локализации определяют в основном три фактора: pH среды, температура, природа и концентрация коагулятора. Высокоэффективные коагуляторы большой концентрации при малых температурах и низких pH вызывают значительные пересыщения в растворах, в результате чего большое количество НМК в основном расходуется на образование зародышей конденсации, быстро превращающихся в новые глобулы, коагулирующие в новые агрегаты либо присоединяющиеся к ранее образованным. Только небольшая часть НМК успевает достигнуть уже существующих агрегатов глобул и осесть в местах их контактов. В результате образуется структура первого типа.

При низких скоростях осаждения, высоких температурах и высоких pH скорость переноса велика, поэтому почти все образующиеся частицы НМК успевают достигнуть агрегатов, оседая в промежутках между глобулами и полностью заполняя их. Образуется структура второго типа.

Сажи также относятся к типично глобулярным структурам (рис. 9.5). Детальные исследования показали, что их сферические или овальные частицы имеют тонкую внутреннюю структуру в виде

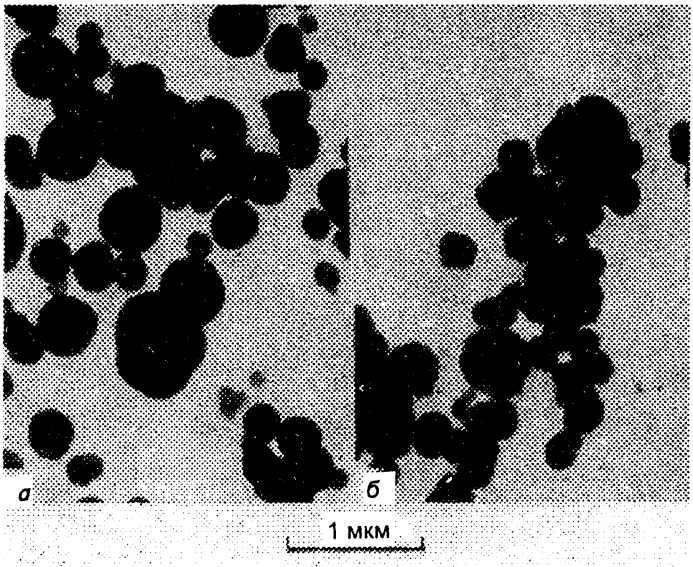


Рис. 9.5. Микрофотография термической сажи [39]: *а*) исходной; *б*) прокаленной при 2700 °С.

параллельно упакованных псевдографитовых кристаллитов. Их упаковка частично ориентирована с образованием приблизительно концентрических слоев, плоскости которых параллельны поверхности частиц, и лишь ближе к центру частицы ориентация кристаллитов приобретает более случайный характер. Межкристаллитное пространство представляет собой очень тонкие щелевидные микропоры, часто недоступные для молекул адсорбтива. Они наиболее развиты в канальных сажах, частицы которых имеют внутреннюю, доступную для не очень больших молекул пористость. При графитировании сажи упорядоченность в расположении кристаллитов увеличивается. Внутренняя пористость исчезает и частицы приобретают форму полиэдров (рис. 9.5, *б* и 9.6).

Частицы сажи связаны в цепочки либо общими кристаллитами, либо химическими связями и образуют рыхлый пространственный каркас за счет "сшивания" цепочек в некоторых местах. Поэтому среднее число касаний в такой системе больше 2 и меньше 3. Пространство между глобулами (размер которых в разных сортах саж варьирует от 9 до 60 нм) образует мезо- и макропористую структуру. Наблюдаемые невооруженным глазом крупинки сажи, получаемые в промышленности по специальной технологии, состоят из огромного

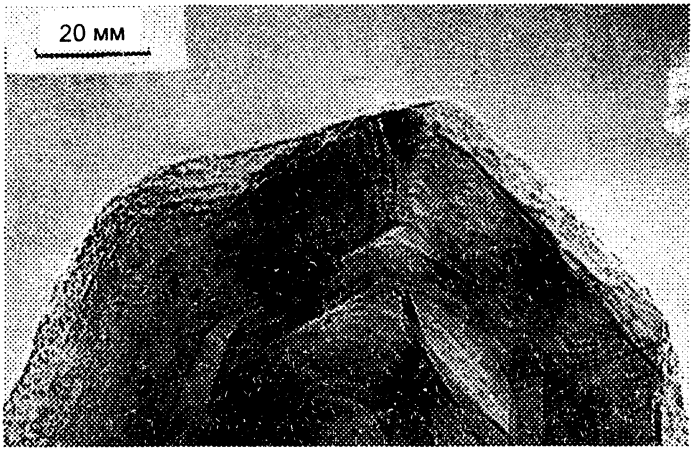


Рис. 9.6. Микрофотография частицы графитированной сажи. Снимок предоставлен Ф. Стекли.

числа первичных глобул. Так, одна крупинка сажи Сферон-6 размером 0,2 мм состоит из более чем 10 миллиардов глобул диаметром около 30 нм. Таким образом, сажи относятся к полимодальным системам. Например, канальные сажи представляют собой трипористые системы с микропорами внутри частиц, мезо- и макропорами между частицами и макропорами между крупинками-гранулами.

9.4.2. Системы из пластинчатых частиц

Как видно из таблицы, для многих природных глинистых минералов характерна пластинчатая форма частиц. На рис. 9.7 показана микрофотография кристалла диккита. Весьма распространенный минерал каолинит состоит либо из гексагональных пластинок диаметром 100—1000 нм и в 2—5 раз меньшей толщины, либо из планковидных частиц в несколько раз меньшего размера [16]. В первом случае пластинки укладываются преимущественно базисными плоскостями друг к другу, укладка в каждом слое беспорядочна, во втором случае возможны контакты плоскость—ребро. Пластинки исследованного в [17, 18] образца гидроксида магния (рис. 9.8) имеют размер в среднем 60×10 нм, а их доступная удельная поверхность (70 $м^2/г$) была меньше геометрической (110 $м^2/г$) за счет частичного наложения одна на другую. При превращении в оксид магния (прокаливание при 350 °С) внутри пластинок образовывались микропоры и формально определенная по адсорбции азота

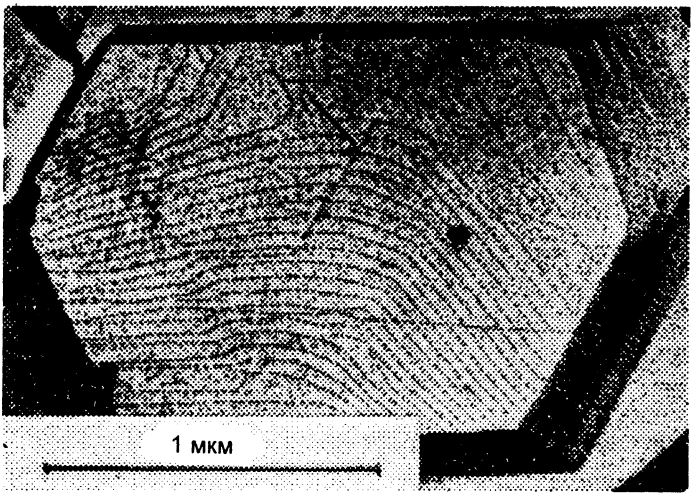


Рис. 9.7. Микрофотография декорированного кристалла диккита [15].

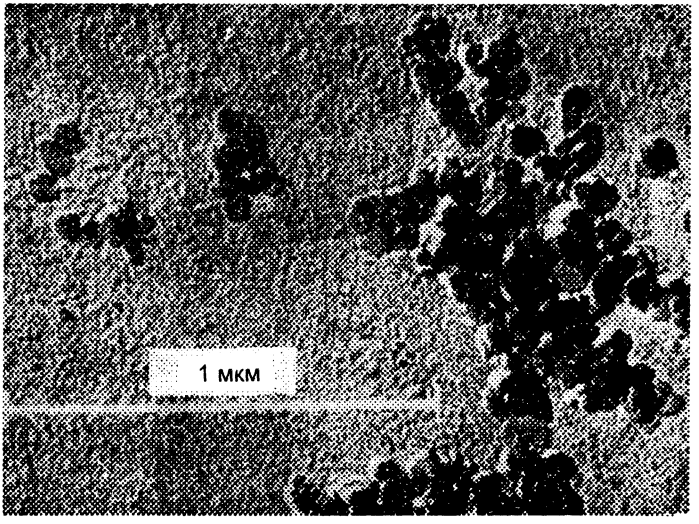


Рис. 9.8. Микрофотография диспергированных образцов гидроксида магния [17].

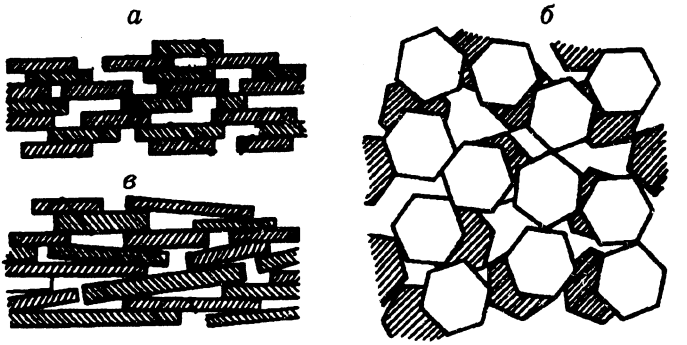


Рис. 9.9. Образование пор в системах, состоящих из пластинчатых частиц одинаковой (*а*) и разной (*в*) толщины; (*б*) вид сверху.

поверхность возрастала в 3 раза. Природный минерал монтмориллонит также состоит из пластинок примерно такого же размера, как у каолинита.

Пористая структура этой группы твердых тел образована промежутками между беспорядочно уложенными в каждом слое плоскими частицами. Возможная схема укладки частиц показана на рис. 9.9. Неоднородность текстуры увеличивается, если базисный размер и толщина пластинок имеют переменную величину и если появляются контакты ребро—плоскость. Форма пор может изменяться от плоскощелевидной до клиновидной с лабиринтообразным сообщением пор в смежных слоях. В случае образования внутренней пористости в частицах, как у монтмориллонита, протяженные микропоры в них имеют более совершенную щелевидную форму с плоскопараллельными стенками.

9.4.3. Слоистые и слоисто-блочные структуры

Слоистые структуры отличаются от пластинчатых тем, что в них щелевидные поры не прерываются промежутками в смежные межслоевые поры. Они образуются внутри кристаллических частиц слоистого строения при различных воздействиях, сопровождающихся удалением части вещества или раздвиганием слоев. Типичным примером является структура микропор в пластинках монтмориллонита. У этого минерала в отличие от каолинита слоистая кристаллическая решетка менее жесткая. Полярные адсорбтивы (вода, спирты, амины) способны раздвигать слои и намного увеличивать его адсорбционную емкость.

В последнее время выполнены интересные работы по облагораживанию глинистых минералов [19] путем замены в них межслоевых катионов малого размера на полимерные гидроксикатионы железа, хрома, циркония и алюминия. Эта операция получила название межслоевой сшивки. Таким образом удалось, например, "раздвинуть" до того недоступные для молекул адсорбтива слои монтмориллонита и получить адсорбенты, катализаторы и носители с шириной щелевидных пор до 2—3 нм и удельной поверхностью до 300 $м^2/г$. Другой метод состоит в кислотной обработке, которая на первых этапах удаляет межслоевые катионы и молекулы воды монтмориллонита, а затем приводит к растворению октаэдрических слоев Al. При этом доступность системы резко возрастает, хотя щелевидная форма пор сохраняется. Более глубокая обработка разрушает скелет монтмориллонита и образуется корпускулярная система, состоящая из аморфных частиц кремнезема.

Структура таких систем, как η-Al_2O_3 и углеродных адсорбентов имеет ряд особенностей и не может считаться чисто слоистой, а скорее может быть названа слоисто-блочной. Как известно, байеритный гидроксид алюминия имеет слоистую структуру (рис. 9.10, *а*), недоступную для молекул адсорбтива, и его адсорбционная способность определяется лишь небольшой внешней поверхностью призматических или пирамидальных частиц (соматоидов). При дегидратации образуется η-Al_2O_3 со значительной внутренней микропористостью. Ранее считалось, что микропоры имеют форму щелей между слоями [20]. Последние исследования [21] показали, что в пределах каждого слоя формируются микроблоки оксида (рис. 9.10, *б*), промежутки между которыми вносят свой вклад в систему микропор. Из-за упорядоченного послойного расположения микроблоков эти поры также, по-видимому, имеют плоскопараллельную форму, однако они весьма небольшой протяженности, определяемой размерами микроблоков и проходами между ними в соседние области. Таким образом, микропоры η-Al_2O_3 лабиринтообразно связаны в единую систему.

В сажах и активированных углях поры-щели также представляют собой очень малые зазоры между мелкими псевдографитовыми кристаллитами или даже между моноатомарными слоями углеродных атомов. Протяженность этих микропор определяется размерами кристаллитов или слоев углерода и не превышает 3 нм. В сажах кристаллиты упакованы более правильно и более плотно, чем в углях.

Активированные угли. В связи с большой практической важностью широко применяемых для разных целей активированных углей кратко рассмотрим их получение, морфологию и текстуру.

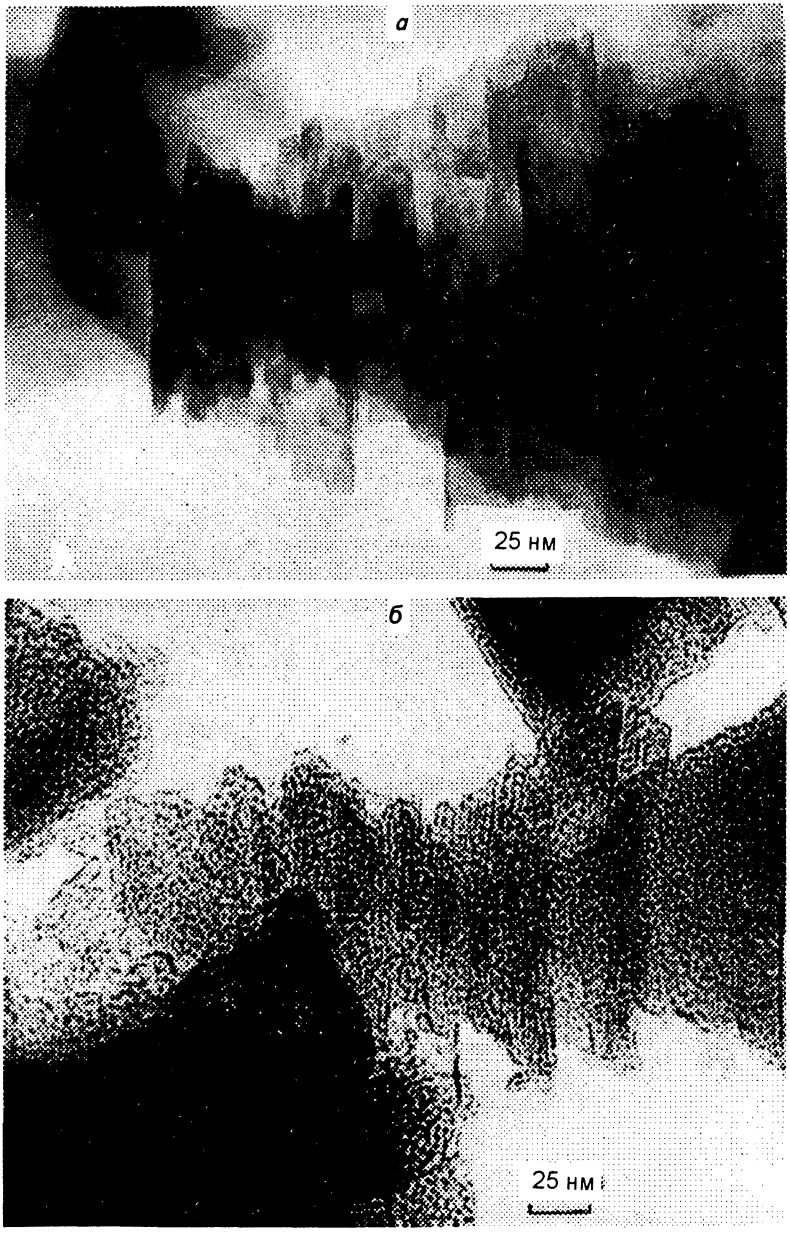


Рис. 9.10. Микрофотография байерита (*а*) и дегидратированного байерита (*б*) (η-Al_2O_3).

Фото Зайковского В.И. (Институт катализа).

Первым этапом получения активированных углей является карбонизация органических веществ или ископаемых углей, т.е. их превращение в продукт с высоким содержанием углерода. Исходным материалом служит древесина, торф, косточки плодов, синтетические смолы и полимеры, некоторые каменные и бурые угли и т.д. Карбонизация состоит в их нагревании до высоких температур без доступа воздуха с выделением летучих и конденсируемых продуктов. Так, образующаяся при пиролизе древесины парогазовая смесь дает конденсат, представляющий собой смесь различных веществ, из которых наиболее ценными являются уксусная кислота и метиловый спирт. Остающийся в реторте твердый остаток — уголь — является высокопористым углеродным материалом с небольшой примесью других веществ. Он имеет высокую пористость (до 85 %), но относительно малую доступную поверхность и низкую сорбционную емкость, что обусловлено малыми размерами образующихся микропор, а также блокированием микропор продуктами пиролиза [22]. Примерно такими же свойствами обладают угли, полученные из других исходных материалов.

Последующий процесс активации состоит в частичном окислении угля, которое проводится в атмосфере паров воды или диоксида углерода при температурах, несколько меньших 1000 °С. В результате выгорания части углерода, смолистых и других веществ происходит дальнейшее развитие пористости и увеличение доступности пор. Активированные угли имеют все три разновидности пор: микро-, мезо- и макропоры, соотношение которых может сильно различаться для разных типов углей. Сочетание микропор с мезо- и макропорами обусловливает высокие адсорбционные свойства активированных углей, так как обеспечивает доступность огромной поверхности микропор через систему более крупных пор.

По современным представлениям [23, 24, 43], карбонизованные материалы состоят из кристаллитов углерода слоистого, подобно графиту, но несколько деформированного строения с базисным размером от 0,6 до 3 нм и толщиной 0,7—1,4 нм, соответствующей 2—4 углеродным слоям. Каждый слой образован шестичленными углеродными кольцами, по сравнению с графитом несколько смещенными в смежных слоях. Призматические грани кристаллитов содержат довольно большое количество аморфного углерода. При окислительном активировании при 850—950 °С в первую очередь выгорает наименее плотный аморфный углерод, а затем выгорание затрагивает и псевдографитовые слои. Текстура образующихся микропор до недавнего времени изучалась малоугловым рентгеновским методом и методом молекулярных щупов с использованием моле-

кул разных размеров [25, 26]. Только недавно с помощью наиболее совершенных электронных микроскопов высокого разрешения удалось получить изображения углеродных слоев и кристаллитов, а также микропор между ними для некоторых образцов активированных углей. Так, для образцов антрацитового угля U–02 и углей, полученных из полимеров (например, из поливинилиденхлоридов), четко видны моноатомарные углеродные слои, многие из которых деформированы, имеют вид изогнутых плоскостей (рис. 9.11), причем оказалось, что плоскости состоят из атомов углерода не только гексагональной ориентации, как у графита, но также и тетрагональной, а соотношение того и другого вида приводит к разной деформации слоев. Промежутки между слоями — микропоры шириной 0,5—0,7 нм либо имеют вид изогнутых параллельных щелей, либо имеют сужение у одного из краев. Наличие микропор, образовавшихся при выгорании аморфного углерода на призматических гранях кристаллитов, еще более увеличивает общую неидеальность микропористой структуры в отношении как формы, так и размера микропор. Как отмечено Дубининым [24], уже небольшие степени обгара на начальной стадии активации, когда выгорает в основном аморфный углерод, приводят к появлению значительного объема микропор, измеренного адсорбционным методом. Это можно объяснить, по-

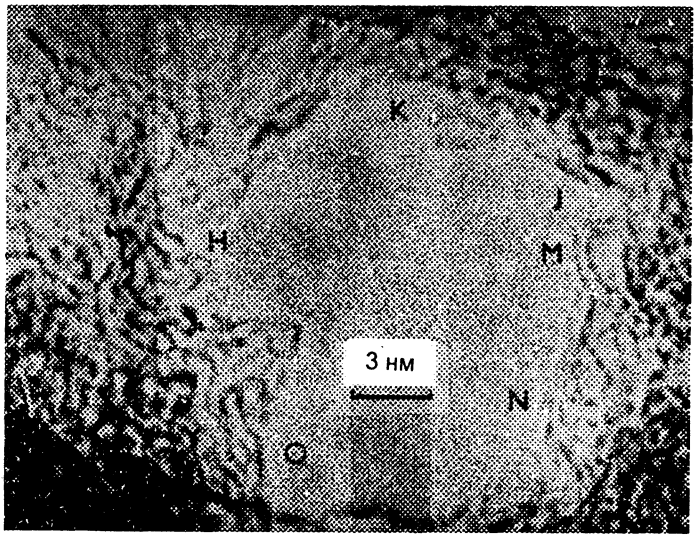


Рис. 9.11. Микрофотография антрацитового угля U–02.
Фото Фрайера [24].

видимому, только тем, что очень узкие промежутки между призматическими гранями кристаллитов в карбонизованных углях, недоступные для молекул адсорбтива, в результате лишь небольшого удаления углерода становятся доступными для этих молекул. На этом примере видно, что в комплексе различных современных методов исследования микропористых структур старый метод молекулярных щупов остается весьма эффективным.

При карбонизации и активации получает значительное развитие мезо- и макропористость, которая, как было сказано, имеет большое значение для увеличения доступности микропор. Мезопоры, как это хорошо видно на микрофотографии (см. рис. 9.11), представляют собой каналы неправильной формы, стенками которых является основная масса углеродного материала с микропористой структурой. По-видимому, природа мезо- макропористости связана как с пористостью исходного для угля материала (например, каналы в древесине), так и процессами удаления части вещества при карбонизации и активации, проводимых при высоких температурах, когда материал становится вязкопластичным и его усадка приводит к образованию более крупных полостей — пор. Возможно и другое объяснение образования крупных пор в результате интенсивного газовыделения, происходящего при этих процессах в вязкой среде. Мезо- и макропоры должны быть отнесены к классу губчатых и, следовательно, эти системы имеют смешанное корпускулярно-губчатое строение.

В целом изучение геометрии углеродных материалов получило запоздалое развитие из-за сложности и многообразия их морфологии и из-за чрезвычайно малых размеров первичных структурных элементов.

9.4.4. Структуры из игл и волокон

Как видно из таблицы, структуры из игл и волокон весьма распространены. Показанный на рис. 9.12 бемитный гидроксид алюминия состоит из сравнительно толстых игловидных кристаллов. Также как для байеритного гидроксида при дегидратации внутри этих кристаллов формируются микроблоки оксида, промежутки между которыми являются микропорами. Высокодисперсный псевдобемит состоит из нитевидных частиц (рис. 9.13), при дегидратации которых образуются тонкие иглы γ-Al_2O_3, не имеющие внутренней пористости. Таким образом, в первом случае образуется бипористая структура, состоящая из микропор внутри игл и мезопор, представляющих пространство между иглами. Во втором случае наблюдаются поры только второго типа.

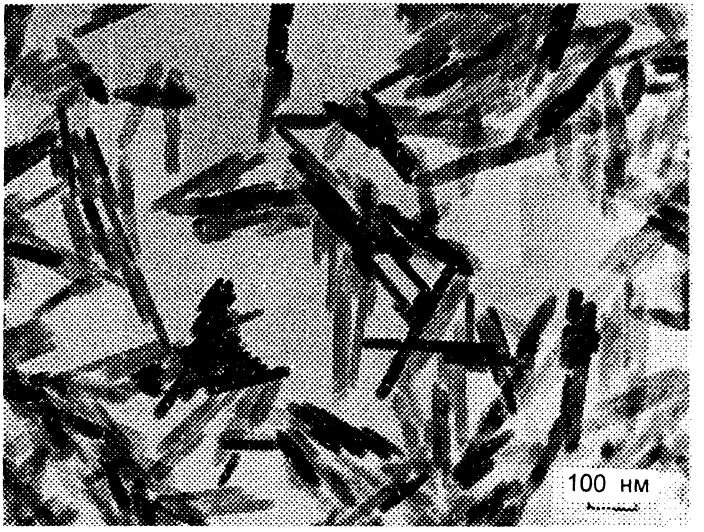


Рис. 9.12. Микрофотография бемита.
Фото Зайковского В.И. (Институт катализа).

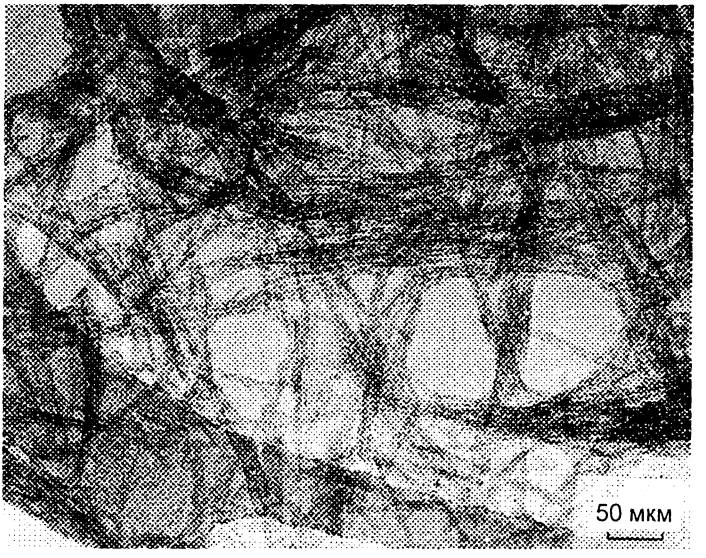


Рис. 9.13. Микрофотография псевдобемита.
Фото Зайковского В.И. (Институт катализа).

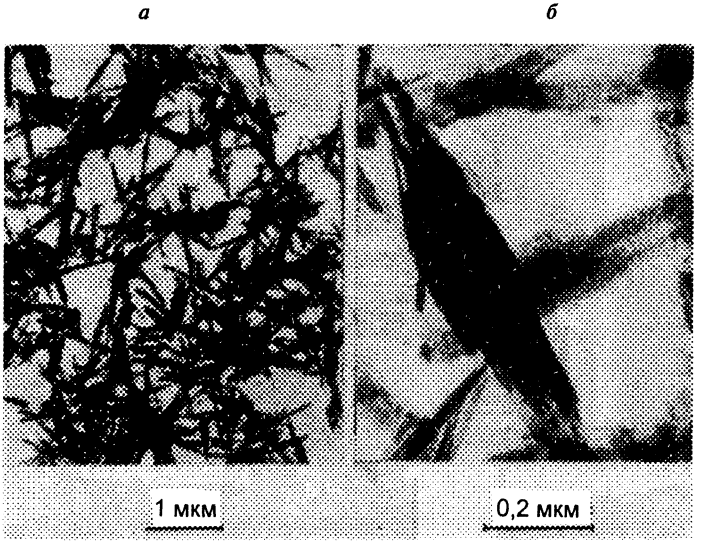


Рис. 9.14. Микрофотография α-Fe_2O_3 (*а*) и увеличенное изображение пачки игловидных частиц (*б*).

Видна тонкая структура игл, образованная мелкими кристаллитами гематита.

Такого же типа бипористая структура образуется при дегидратации гидроксида железа, осажденного при высоких pH (рис. 9.14). Первичные микропоры для одного из образцов имели размер от 0,6 до 1,5 нм, вторичные мезопоры были гораздо больше, их эффективный диаметр достигал 45 нм [27]. Осаждение при низких pH приводит к образованию толстых дискообразных частиц α-Fe_2O_3 гексагональной формы.

9.4.5. Структуры из веретенообразных частиц

Как видно из рис. 9.14, *б* веретенообразные частицы α-Fe_2O_3 представляют собой агрегаты продольно упакованных игольчатых кристаллов с уменьшающейся к периферии длиной; по-видимому, такое же строение имеют частицы оксида меди (рис. 9.15). Оксид железа дает пример образования трипористой структуры: зазоры между кристаллитами гематита внутри игл представляют микропоры, пространство между иглами в пачках образует мезопоры, наконец, промежутки между беспорядочно упакованными веретенообразными агрегатами и отдельными иглами (рис. 9.14, *а*) представляют собой макропоры.

Рис. 9.15. Микрофотография частиц оксида меди [28].

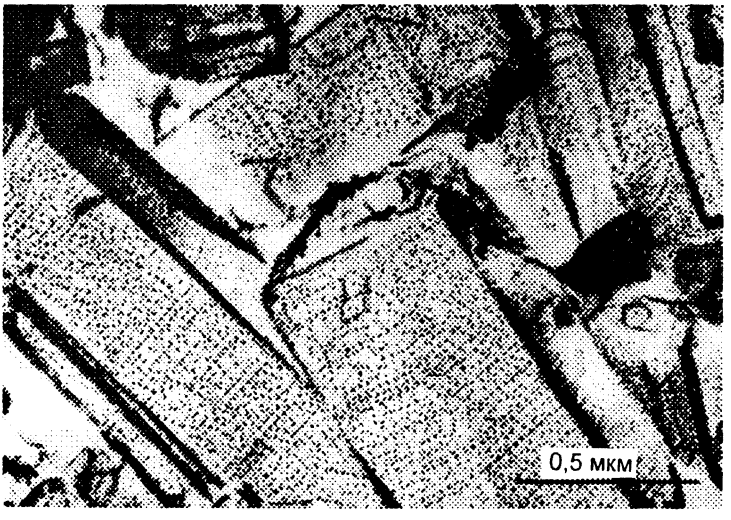


Рис. 9.16. Микрофотография декорированных кристаллов галлуазита [15].

9.4.6. Структуры из трубчатых частиц

Некоторые глинистые минералы, такие как галлуазит (рис. 9.16), энделлит, хризотиласбест (рис. 9.17) состоят из трубчатых частиц разного размера и разной длины. Кристаллы галлуазита представляют собой короткие ограненные снаружи полые трубки с довольно значительным внутренним диаметром от 10 до 100 нм [16]. Длинные волокна хризотилового асбеста с внутренними каналами диаметром в несколько нанометров часто упакованы в пачки. В игольчатых кристаллах палыгорскита и сепиолита имеются цеолитные каналы очень малого сечения $0{,}37 \times 0{,}64$ нм и $0{,}56 \times 1{,}1$ нм соответственно. Все эти минералы образуют бипористую структуру с порами круглого или прямоугольного сечения внутри кристаллов и более крупными вторичными порами — промежутками между кристаллами.

9.4.7. Структуры из многогранников

Хотя почти все кристаллические системы состоят из многогранников, в этом разделе мы рассмотрим те из них, размеры которых близки по всем трем направлениям. Выше уже был перечислен ряд

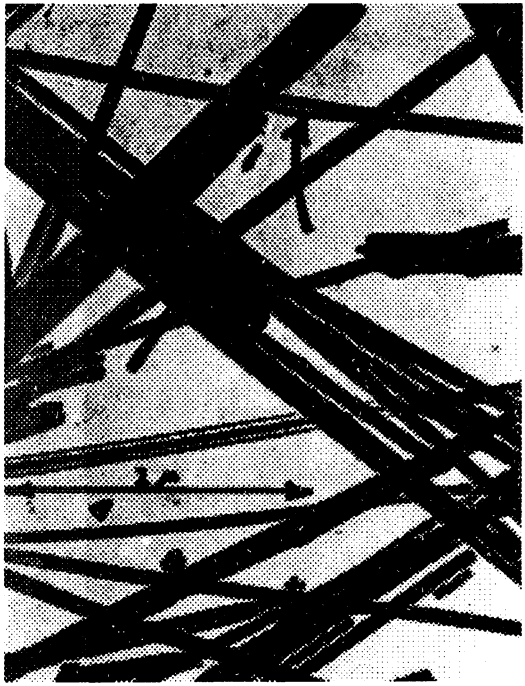


Рис. 9.17. Микрофотография хризотилового асбеста [29].
Стрелкой показана расколотая трубка.

систем, в которых микроструктура частиц состоит из блоков-многогранников (карбонизованные системы, некоторые активированные угли, оксид алюминия, оксид железа и другие). Особенностью таких систем является возможность наложения граней друг на друга, приводящая к блокированию части поверхности частиц. Долю блокированной поверхности можно вычислить из соотношения геометрической поверхности частиц, определяемой из электронно-микроскопических данных, и доступной поверхности, определенной адсорбционным методом.

Образец оксида циркония, изученный в [30], состоял из агрегатов прочно сросшихся очень мелких частиц размером около 3 нм. Частицы оксида магния, полученные прокаливанием магнезита, представляют собой конгломераты из рыхлоупакованных, беспорядочно расположенных кристаллитов, промежутки между которыми имеют мезопористую структуру [31]. При выщелачивании металлалюминиевых сплавов происходят процессы кристаллизации. В результате скелетные катализаторы состоят преимущественно из кристаллических частиц [32]. Однако возможное наличие аморфной фазы и образование каналов и пустот при выщелачивании дают основание отнести эти системы к смешанным корпускулярно-губчатым. На рис. 9.18 приведена микрофотография типичной полиэдрической системы — образца напыленной на стекло платиновой пленки. Кроме перечисленных, можно указать множество других кристаллических систем с самой различной формой частиц [34] (кубы, кубооктаэдры, октаэдры, эллипсы и др.), формование которых приводит к лабиринтообразной структуре пор между частицами.

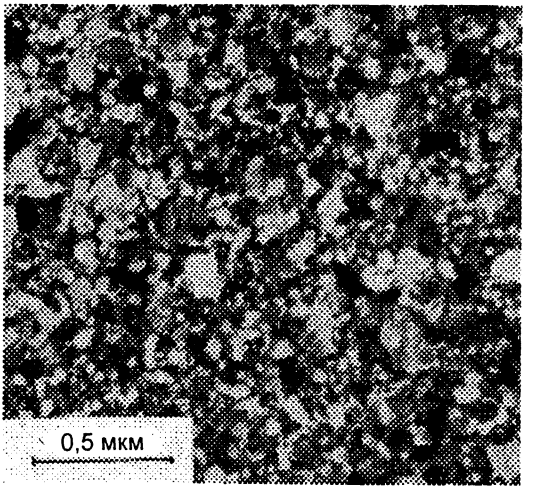


Рис. 9.18. Микрофотография пленки напыленной платины [33].

9.4.8. Структуры губчатого строения

Если лет 50 тому назад считалось, что поры представляют собой каналы или полости в сплошном твердом теле, то с появлением и усовершенствованием электронных микроскопов наши представления о пористых твердых телах коренным образом изменились. Как видно из приведенного выше обзора, это в основном корпускулярные системы.

Тем не менее, имеется немало и губчатых систем (см. таблицу), происхождение которых обязано главным образом процессам удаления одной их фаз в многофазной системе химическими (например, окислением) или физическими (например, растворением или удалением специально добавленных к исходному материалу порообразователей) методами. Возможно, как при активировании углей, и частичное удаление одной фазы. Оба указанных в предыдущих разделах примера — активирование угля и выщелачивание сплавов ме-

Рис. 9.19. Стереомикрофотография строительной керамики, полученной из каолина обжигом при 850 °С [35].

Рис. 9.20. Стереомикрофотография строительной керамики, полученной из каолина обжигом при 950 °С. Пример смешанной губчато-корпускулярной структуры (на снимке видны скопления частиц) [35].

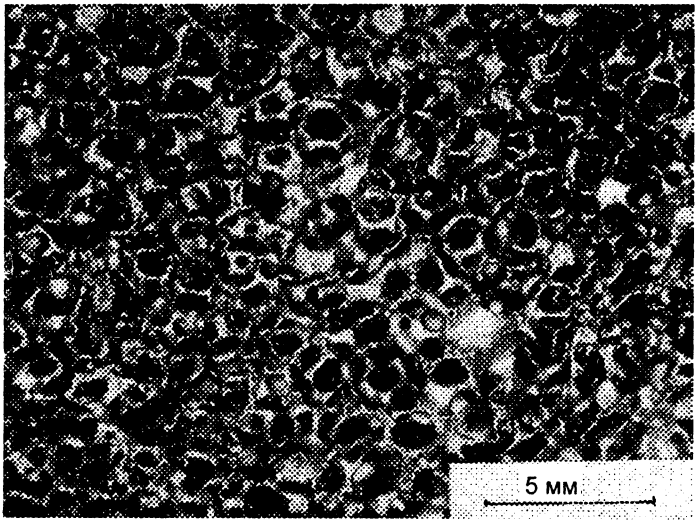


Рис. 9.21. Фотография образца пористого полимерного фильтра.

таллов — приводят к получению смешанных корпускулярно-губчатых структур. Так, первичная структура активированных углей, будучи образованной кристаллитами и слоями углерода, является корпускулярной, вторичные мезо- и макропоры — полости и каналы в сплошной мелкокристаллитной массе — можно отнести к губчатым порам. Примерами типичных губчатых систем являются пористые стекла, пористые металлы, пленки анодного оксида алюминия, пористые полимеры, керамика, некоторые цеолиты. Из них керамика, пористые металлы и пористые полимеры обычно имеют очень крупные макропоры, иногда видимые невооруженным глазом. На рис. 9.19 представлена микрофотография строительной керамики, полученной из каолина обжигом при 850 °С. Повышение температуры обжига до 950 °С вызывает

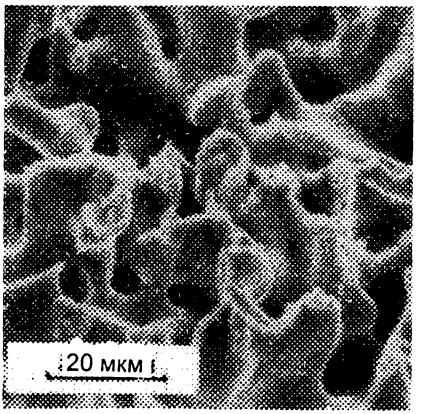


Рис. 9.22. Стереомикрофотография губчатого железа, полученного спеканием спрессованного порошка при 1100 °С [36].

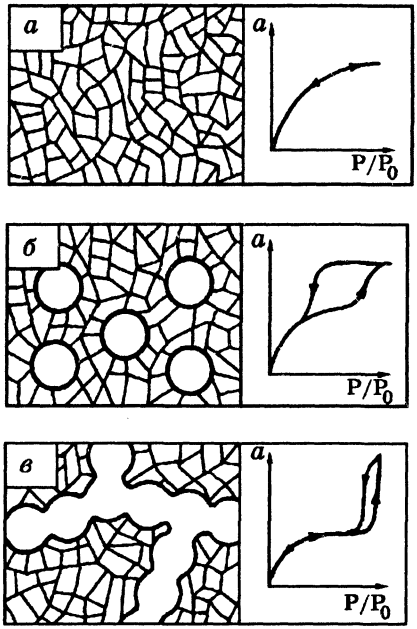


Рис. 9.23. Типы структур в пористых стеклах.

а) микропористая структура; *б*) структура бутылкообразных пор с узкими горлами; *в*) бипористая структура из микро- и мезопор. Справа — типичные для каждой структуры изотермы адсорбции паров воды [38].

образование смешанной губчато-корпускулярной структуры (рис. 9.20). На рис. 9.21 хорошо видна губчатая структура полимерного пористого фильтра.

Важно отметить возможность перевода систем из класса корпускулярных в класс губчатых в результате процессов глубокого термического или гидротермального спекания. Если на начальных стадиях спекания корпускулярной системы в результате переноса вещества происходит зарастание мест контакта частиц [2, 37], но их индивидуальность все же сохраняется, то на конечных стадиях из-за вязкого течения вещества при высоких температурах материал становится бесформенным, а система — полностью губчатой с очень малой удельной поверхностью и крупными макропорами (рис. 9.22).

Рассмотрим морфологию губчатых систем на примере пористых стекол (рис. 9.23). Воздействием кислот на натриево-боросиликатное стекло удаляется натриево-боратный компонент и остается кремнеземный остов. Полученная таким образом губчатая структура зависит от состава и структуры исходного стекла и условий его варки. Исходное стекло должно быть двухфазным, а каждая фаза — пространственно непрерывной. Ждановым [38] показано, что вариация всех этих факторов позволяет получать очень широкий набор пористых структур. Особенно важно сочетание в исходном стекле разветвленной борокислородной сетки и отдельных включений боратной фазы. Если в исходном стекле имеется только борокислородная сетка, при ее растворении получается чисто микропористая структура (рис. 9.23, *а*); при наличии отдельных включений боратной фазы образуются бутылкообразные поры с очень узкими горлами (рис. 9.23, *б*). При большой концентрации боратной фазы эти

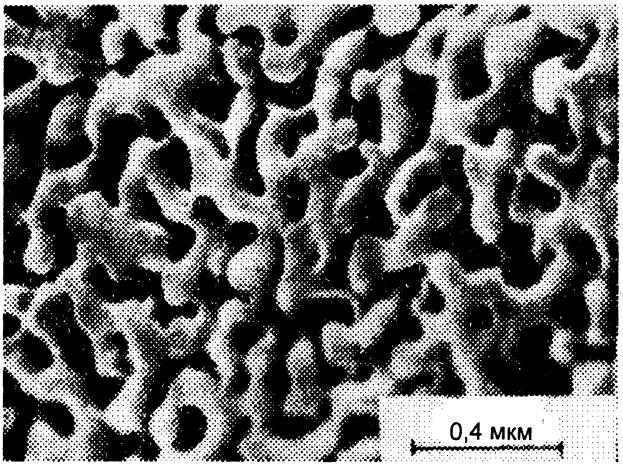


Рис. 9.24. Микрофотография одного из макропористых стекол с характерной губчатой структурой кремнеземного скелета [40].

включения могут сливаться и тогда конечная бипористая структура состоит из мезопор и отходящих от них узких микропор (рис. 9.23, *в*). На рис. 9.24 представлена микрофотография макропористого стекла с типично губчатой структурой [40].

При анодном окислении алюминия и последующем воздействии серной и хромовой кислот на его поверхности образуются пористые пленки с удивительно правильным расположением в них перпендикулярных к поверхности цилиндрических каналов, закрытых с одного конца (рис. 9.25). Микрофотографии таких пленок показаны в гл. 12 (рис. 12.22 и 12.23).

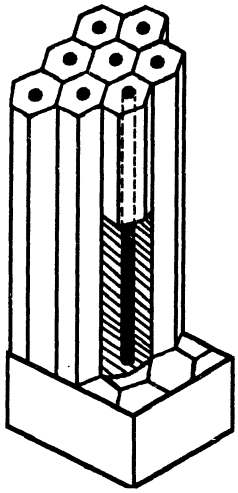


Рис. 9.25. Схематическое изображение структуры анодной пленки оксида алюминия [39].

9.5. Заключение

Приведенные в этой главе данные показывают, насколько многообразна и сложна морфология реальных пористых тел. Вероятно, настолько же сложна должна быть зависимость различных их свойств от этой мор-

фологии. Нужно иметь в виду, что обзор охватывает далеко не все данные, появившиеся в литературе в последние несколько десятков лет; приведены лишь наиболее типичные примеры. Во многих случаях указана связь наблюдаемой морфологии с условиями получения различных материалов. Это открывает возможность направленного их синтеза с целью получения желаемой текстуры.

Что касается сложности морфологии, то, прибегая к приему упрощения, удается создать модели пористых тел, в которых отражены наиболее важные черты морфологии. Принципы и методы моделирования и его результаты рассмотрены в следующей главе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Киселев А.В.** // Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. — М.: Изд-во АН СССР, 1958. — С. 47.
2. **Карнаухов А.П.** Дис.... докт. хим. наук. — Новосибирск, Ин-т катализа, 1972.
3. **Дубинин М.М.** // Журн. физ. химии. — 1960. — Т. 34. — С. 959.
4. IUPAC Manuel of Symbols and Terminology // Pure Appl. Chem. — 1972. — Vol. 31. — P. 578.
5. **Берестнева З.Я., Каргин В.А.** // Успехи химии. — 1955. — Т. 24. — С. 249.
6. **Джигит О.М., Киселев А.В., Неймарк И.Е.** // Журн. физ. химии. — 1954. — Т. 28. — С. 1804.
7. **Айлер Р.** Химия кремнезема. — М.: Мир, 1982. — 1127 с.
8. **Alexander G.B., Iler R.K.** // J. Phys. Chem. — 1953. — Vol. 57. — P. 932.
9. **Айлер Р.** Химия кремнезема. — М.: Мир, 1982. — С. 238.
10. **Карнаухов А.П.** // Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1978. — С. 231.
11. **Kistler S.S.** // J. Phys. Chem. — 1932. — Vol. 36. — P. 52.
12. **Камакин Н.М., Мирский Я.В.** // Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. — М.: Изд-во АН СССР, 1958. — С. 190.
13. **Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю.** Силикагель, его получение, свойства и применение. — Киев: Наук. думка, 1973.
14. **Фенелонов В.Б.** Дис.... докт. хим. наук. — Новосибирск, Ин-т катализа, 1987.
15. **Грицаенко Г.С., Самотоин Н.Д.** // Физические методы исследования минералов осадочных пород. — М.: Изд-во АН СССР, 1966. — 194 с.
16. **Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.** Адсорбция на глинистых минералах. — Киев: Наук. думка, 1975. — 351 с.
17. **Киселев А.В., Лыгин В.И.** // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. — 1959. — С. 412.
18. **Киселев А.В., Неймарк И.Е., Пошкус Д.П., Пионтковская М.А.** // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. — 1959. — С. 232.
19. **Matsumoto M., Suzuki M., Takahashi H., Saito Y.** // Bull. Chem. Soc. Jap. — 1985. — Vol. 58. — P. 1; **Jones S.L.** // Catal. Today. — 1988. — Vol. 2. — P. 209; **Mendioroz S., Pajares J.A., Benito I. et al.** // Langmuir. — 1987. — Vol. 3. — P. 676.
20. **Липпенс В.К., Стеттерда И.И.** // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. — М.: Мир, 1973. — С. 190.
21. **Krivoruchko O.P., Zolotovskii B.P., Plyasova L.M., Zaikovskii V.I.** // React. Kinet. Catal. Lett. — 1982. — Vol. 21. — P. 103.
22. **Бутырин Г.М.** Высокопористые углеродные материалы. — М.: Химия, 1976. — 190 с.

23. **Кинле Х., Бадер Э.** Активные угли и их промышленное применение. — Л.: Химия, 1984. — 215 с.
24. **Dubinin M.M., Fryer J.R., Evans M., Marsh H.** // Characterisation of Porous Solids. — L.: Soc. of Chem. Ind., 1979. — P. 1; 41; 53.
25. **Chechowski F. et al.** // Characterisation of Porous Solids. — L.: Society of Chemical Industry, 1979. — P. 67.
26. **Плаченов Т.Г.** // Адсорбция в микропорах. — М.: Наука, 1983. — С. 192.
27. **Дадаян К.А.,Заграфская Р.В., Карнаухов А.П., Фенелонов В.Б.** // Кинетика и катализ. — 1977. — Т. 18. — С. 1517.
28. **Цикоза Л.Т., Тарасова Д.В., Абаулина Л.И. и др.** Старение гидроксида меди. — 1975. — Деп. ВИНИТИ, № 2651.
29. **Айлер Р.К.** Коллоидная химия кремнезема и силикатов. — М.: Госстройиздат, 1959.
30. **Рейнтен Х.Т.** // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. — М.: Мир, 1973. — С. 332.
31. **Влеесхоуер В.Ф.Н.М.** // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. — М.: Мир, 1973. — С. 285.
32. **Усенов Б.Ж.** Дис.... канд. хим. наук. — Алма-Ата: Казахский университет, 1980. — 224 с.
33. **Рыжак И.А, Кефели Л.М., Дзевитский Б.Е., Хасин А.В.** // Кинетика и катализ. — 1966. —Т. 7. — С. 182.
34. **Matjevic E.** // Progr. Coll. Polim. Sci. — 1976. — Vol. 61. — P. 24; J. Coll. Interface Sci. — 1977. — Vol. 58. — P. 374.
35. **Lach V.** // Porosimetry and its Application, II. Ed. S. Modry. — Praha: Czechosl. Scient. Techn. Soc., 1972. — P. 128.
36. **Modry S.** // Ibid. — P. 21.
37. **Карнаухов А.П.** // Кинетика и катализ. — 1982. — Т. 23. — С. 1439.
38. **Жданов С.П.** // Адсорбция и пористость. — М.: Наука, 1976. — С. 21.
39. **Лукьянович В.М.** Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. — М.: Изд-во АН СССР, 1960. — С. 242.
40. **Zhdanov S.P.** // Wiss. Ztschr. Friedrich-Schiller Univ. — Jena: Naturwiss, 1987. — R. 36. — Jg. H 5/6. — S. 817.
41. **Симонова Л.Г., Фенелонов В.Б., Михайленко Е.Л.** // Журн. прикл. химии. — 1996. — Т. 69. — С. 1808.
42. **Дзисько В.А.** // Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1975. — С. 5.
43. **Фенелонов В.Б.** Пористый углерод. — Новосибирск: Ин-т катализа, 1995. — 518 с.

Глава 10

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

10.1. Необходимость моделирования

Как показывают данные, приведенные в предыдущей главе, строение пористых материалов разнообразно и часто весьма сложно. Они состоят из частиц (корпускулярные структуры) или пор (губчатые структуры) разной формы и размеров, расположенных относительно друг друга в большинстве случаев беспорядочно или с малой степенью упорядоченности. Сообщение пор друг с другом или стыковка одной частицы с другой многовариантно и носит случайный характер. Если попытаться детально исследовать геометрическое строение гранулы корпускулярного пористого тела — системы, состоящей из многих сотен миллиардов первичных частиц даже простой формы — т.е. проследить, как каждая частица из этого множества связана с другой, какие промежутки образуются между ними, как эти промежутки сообщаются друг с другом и с внешней средой, то получится чрезвычайно сложная картина, которую практически невозможно отразить в виде изображений или формул.

Как мы говорили, первичной информацией в случае корпускулярных систем является форма и размер частиц и их взаимное положение, определяемое координатами каждой частицы. Эта информация характеризует практически все свойства этих систем — геометрические, сорбционные, механические, электропроводность, теплопроводность, диффузию и другие. В принципе, в случае монодисперсных частиц простой формы можно было бы представить такое развитие методов исследования, которое обеспечило бы определение и запись в памяти ЭВМ координат каждой первичной частицы. Однако вряд ли в скором будущем такие методы будут созданы.

Возникает вопрос, необходимо ли знание этой информации в полном объеме, чтобы определить (или заранее предсказать) поведение системы в целом. Ответ на него вполне однозначен: характеристика дисперсной или пористой системы с требуемой в настоящее время точностью может быть дана, если вместо реального сложного пористого тела рассматривать значительно более простую его модель [1]. Степень упрощения зависит от задач исследования и возможностей исследователя.

10.2. Статистическая модель

Поскольку ансамбли, состоящие из громадного количества элементов, являются статистическими системами, наиболее близкой к оригиналу была бы статистическая модель. Одной из возможных является, например, математическая модель глобулярной системы, сконструированная с помощью ЭВМ [2]. Эта модель получается следующим образом. Представим, что определенной формы контейнер (куб, шар) заполняется шариками заданного размера последовательным назначением по закону случайных чисел координат их центров с граничными условиями — запретом на пересечение стенок контейнера и на взаимное пересечение шариков. В результате образуется модель случайно упакованных глобул в виде записанных в памяти ЭВМ координат их центров. Достаточно представительной считается модель из 1000 шариков. Следующим этапом является математический (на ЭВМ) анализ модели с целью исследования ее структурно-геометрических или физических свойств. При изучении физических свойств вводятся дополнительные условия, характеризующие конкретную систему, например, прочность единичных контактов элементов, указание свойств материала, из которого они состоят и т.д. В числе структурно-геометрических свойств может быть функция радиального распределения, локальная и суммарная пористость, распределение числа частиц по количеству касаний с соседними, численная характеристика промежутков между частицами (пористая структура). Могут быть исследованы физические свойства модели: прочность, электро- и теплопроводность, адсорбция и капиллярная конденсация.

Указанное моделирование позволяет с хорошим приближением описать геометрические и физические свойства реального пористого тела. Однако оно требует наличия ЭВМ и квалифицированных программистов и операторов. Вместе с тем, многие научные и практические задачи могут быть успешно решены на основе более простых физических моделей, которые будут описаны далее.

10.3. Физические модели пористых тел, не основанные на их морфологии

При физическом моделировании сложная реальная пористая система заменяется более простой геометрической моделью, доступной для элементарного математического описания. Конечно, при таком описании игнорируются многие особенности реальной системы и модель обычно содержит главные, определяющие черты пористого тела.

Ранние модели пористых материалов появились в тридцатых годах двадцатого столетия, когда их морфология практически еще не была изучена. Эти модели представляли собой непересекающиеся каналы или пустоты в сплошном твердом теле, имеющие сообщение с внешней средой. Наиболее широко применяемой была модель открытых цилиндрических пор [3], которая и доныне используется довольно часто. Фостер [4] предложил модель щелевидных пор, а Мак-Бен [5] — бутылкообразных.

Конечно, любая из этих моделей основывалась на количественных определениях, сделанных для реального пористого тела. Так, если пористая система представлялась совокупностью одинаковых цилиндрических каналов или плоских щелей, делалось допущение, что модель имеет тот же объем пор V и ту же поверхность A, что и реальный образец. Тогда из простых геометрических соотношений (см. разд. 12.3) вычислялись диаметр каналов d или ширина щелей b: $d = 4V/A$ и $b = 2V/A$. Если необходимо было получить дифференцированную характеристику пористого тела, применялись модели, состоящие из набора непересекающихся цилиндрических каналов или плоских щелей разного размера. В этом случае для получения кривой распределения использовалась изотерма сорбции, включающей в себя капиллярную конденсацию (см. гл. 11), или изотерма интрузии ртути в пористое тело (см. гл. 12) и к указанным допущениям об объеме и поверхности пор добавлялось допущение об идентичности изотерм сорбции или интрузии в модели и реальном образце.

Уже такое элементарное моделирование давало грубое представление об основных параметрах пористого тела, что, несомненно, было полезным. Однако в применении к наиболее распространенным корпускулярным системам оно, по сути дела, давало лишь их приблизительные вторичные характеристики, оставляя неизвестными первичные параметры — форму, размер и плотность упаковки первичных частиц. Поэтому оставалась невозможной интерпретация их физических свойств; подходы к направленному синтезу таких систем также оставались неясными, что вынуждало обращаться к эмпирическим поискам.

10.4. Физические модели пористых тел, основанные на их морфологии

Более совершенные модели были созданы, когда появились данные о морфологии пористых материалов [1]. Благодаря этим данным прежнее абстрактное моделирование становилось конкретным, привязанным к геометрическому строению реальных систем.

10.4.1. Правило обращения

Прежде всего встал вопрос о выборе первичного элемента модели. Совершенно ясно, что таким элементом для корпускулярных систем являются первичные частицы, из которых составлено пористое тело, для губчатых тел — первичные поры. Но тогда появляется двойственность — в одних случаях пористое тело моделируется системой частиц, в других — системой пор, хотя для решения какой-либо конкретной задачи необходима только одна из этих систем. Например, для изучения сорбционных свойств необходимо знание формы и размеров пор и их сочетания друг с другом, для изучения прочностных свойств — формы и размеров частиц, плотности их упаковки в грануле. Поэтому с первого взгляда кажется, что для решения разных задач необходимы две разные модели одного реального пористого тела. Легко показать, однако, что модель частиц (в более общем случае — модель твердой части пористого тела, независимо от его корпускулярной или губчатой природы) и модель пор взаимосвязаны. Согласно правилу обращения [6] любое пористое тело может быть описано одной из этих моделей, другая получается как пространственное дополнение к первой. Это означает, что для глобулярной модели, например, достаточно определить ее параметры — размер глобул и плотность их упаковки — чтобы с той же точностью определить и параметры межглобулярных пор. В работе [6] дано математическое выражение правила обращения в отношении доли объема, занимаемого порами (пористость ε) и твердым телом (степень заполнения η):

$$\varepsilon + \eta = 1. \tag{10.1}$$

В [1] правило обращения получило дальнейшее развитие. Исходным аргументом послужил очевидный факт, что доступная поверхность пор равна или составляет определенную часть геометрической поверхности частиц. Сопоставление объема $V_ч$ и поверхности $A_ч$ дает известное соотношение

$$A_ч = K_ч V_ч / D, \tag{10.2}$$

где D — характерный размер частицы; $K_ч$ — фактор формы; для шара и куба он равен 6, для круглого стержня 4, для слоя 2. Если учесть, что объем частиц в 1 г пористого тела равен $1/\rho$, где ρ — истинная плотность, то

$$A_ч = K_ч / \rho D. \tag{10.3}$$

Сопоставление объема и поверхности пор дает

$$A_п = K_п V_п / d, \tag{10.4}$$

где d — характерный размер пор; $K_п$ — фактор формы пор*; для сферы он равен 6, для цилиндра 4, для плоской щели 2. Если ввести коэффициент доступности γ и определить его как долю геометрической поверхности частиц, которая доступна молекулам адсорбтива определенного размера, то

$$A_п = \gamma A_ч. \tag{10.5}$$

Подставляя в (10.5) значения $A_ч$ и $A_п$ из (10.2)—(10.4), получим

$$d = K_п V_п D/\gamma K_ч V_ч, \tag{10.6}$$

$$d = K_п \rho V_п D/\gamma K_ч. \tag{10.7}$$

Если числитель и знаменатель в (10.6) разделить на $V_п + V_ч$, то вместо объема пор и объема частиц в это выражение можно ввести пористость ε и долю заполнения η:

$$d = K_п \varepsilon D/\gamma K_ч \eta = K_п \varepsilon D/\gamma K_ч (1 - \varepsilon). \tag{10.8}$$

Уравнения (10.6)—(10.8) имеют важное значение, так как позволяют численно связать геометрию пор с геометрией частиц. Из них видно, что размеры пор находятся в прямой зависимости от размеров частиц и плотности их упаковки, численно выражаемой значениями ε или $V_п$. Конкретная форма этой зависимости включает в себя данные о форме частиц или пор (через коэффициенты $K_ч$ и $K_п$) и о степени блокирования поверхности частиц (коэффициент γ), возникающего из-за наложения их плоскостей или из-за частичной ее недоступности для молекул адсорбтива вблизи областей контакта.

Таким образом, в этих уравнениях геометрические параметры D, $A_ч$, η корпускулярного пористого тела (система частиц) связаны с величинами d, $A_п$, ε и $V_п$ (система пор), которые имеют смысл линейных, двухмерных или трехмерных параметров пор, доступных для молекул адсорбтива определенного размера. Коэффициент γ, корректируя геометрические величины, переводит их в параметры доступных для молекул величин. В случае открытых корпускулярных систем, состоящих из больших аморфных частиц, можно сделать допущение $\gamma = 1$. Для плотно упакованных систем из малых частиц или для кристаллических частично упорядоченных систем такое допущение может оказаться слишком грубым.

Выбор альтернативной модели, кроме целей исследования, определяется также простотой и удобством математического описания. Например, глобулярная модель силикагеля проста и близка

* Вычисление фактора формы пор сделано в гл. 12 (см. разд. 12.3).

к оригиналу. Дополняющая ее модель пор намного сложнее из-за их причудливой формы и переменных размеров. Однако детальное рассмотрение в [7] позволило довольно четко представить геометрию пор в глобулярной модели и выделить их характерные параметры. Для пористого стекла, наоборот, наиболее простой и наиболее подходящей будет модель взаимно пересекающихся сферических пор.

10.4.2. Глобулярная модель

Наиболее простой для корпускулярных систем, особенно состоящих из аморфных частиц, является глобулярная модель [7]. В ней первичными элементами являются глобулы. Их размер и стыковка с соседними глобулами дают возможность приблизительного описания многих физических свойств этих систем. Однако для анализа их сорбционных свойств необходимо в глобулярной модели выделить первичную элементарную пору как пространство между ближайшими глобулами. В реальных системах сферические или овальные частицы разного размера беспорядочно упакованы, причем плотность упаковки в разных местах различна. Необходимо разумно выбрать допущения, упрощающую эту сложную картину. Многочисленные данные показывают, что размер частиц в ксерогелях имеет небольшую вариацию [8]. Это, вероятно, можно объяснить тем, что на стадии золя и последующих стадиях процессы переноса выравнивают этот размер. Поэтому можно принять допущение для модели об одинаковом размере глобул. Плотность упаковки варьирует значительно больше и это должно быть отражено в модели. Ради простоты можно принять правильную упаковку глобул: учет беспорядочности их расположения намного усложнил бы задачу.

С учетом этих допущений имеется возможность создать образ элементарной поры. Как известно из кристаллографии, можно разными способами упаковать шары одинакового размера. В наиболее плотной гексагональной или равноценной ей кубической гранецентрированной упаковке каждый шар окружает двенадцать соседей (координационное число $n = 12$). Если в такой упаковке вырезать плоскостями, проходящими через центры ближайших шаров, некоторый минимальный объем, то получим два типа элементарных многогранников (октаэдр и тетраэдр), внутри которых видны элементарные поры (рис. 10.1, *а*, *б*), так называемые октаэдрические и тетраэдрические. Доля, приходящаяся на пространство пор в этой упаковке, составляет $\varepsilon = 25{,}95\ \%$. В кубической объемно-центрированной упаковке $n = 8$, $\varepsilon = 31{,}98\ \%$. Элементарная пора изображена на

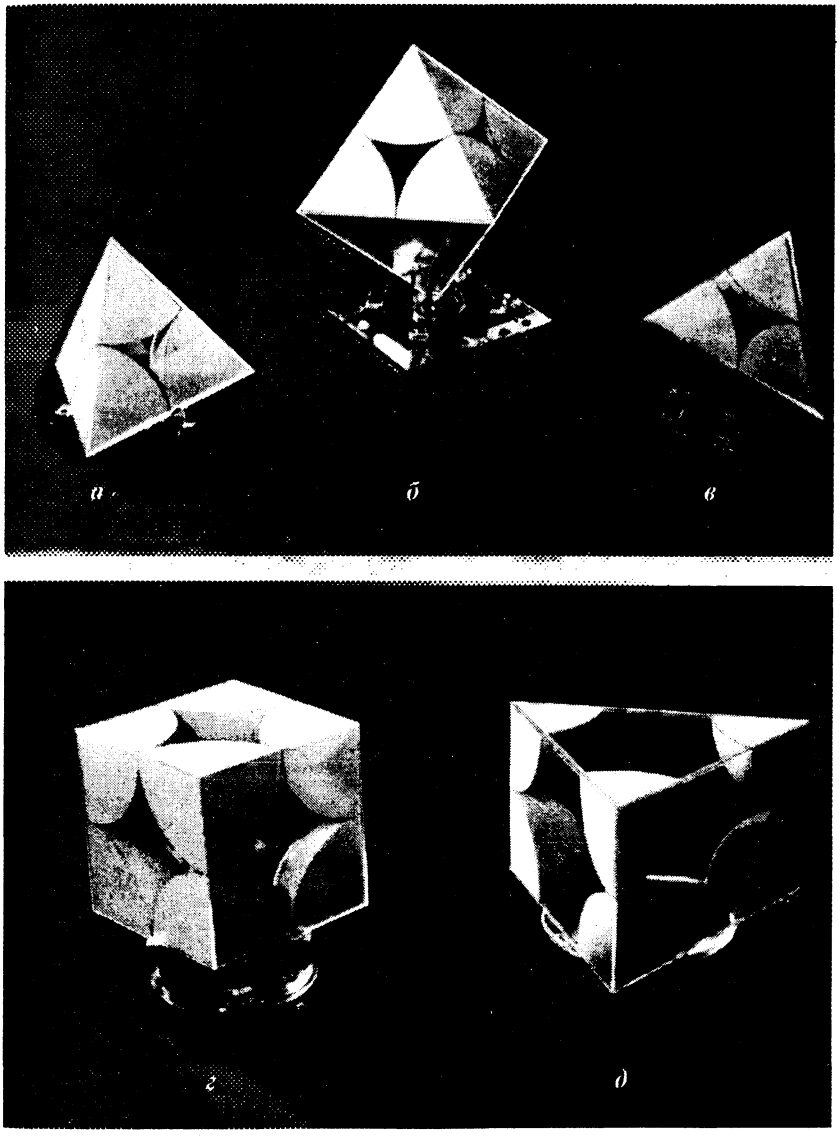


Рис. 10.1. Элементарные многогранники для правильных упаковок шаров и элементарные поры в них.

Координационные числа в этих упаковках: *а* и *б* — 12; *в* — 8; *г* — 6; *д* — 4.

рис. 10.1, *в*. Наиболее просто получить модель элементарной поры для простой кубической упаковки $n = 6$, $\varepsilon = 47{,}64\ \%$. В этом случае разрезающие плоскости попарно параллельны друг другу: каждая пара перпендикулярна двум другим (рис. 10.1, *г*). Наконец, на рис. 10.1, *д* изображен фрагмент тетраэдрической упаковки $n = 4$, $\varepsilon = 65{,}99\ \%$. В наиболее рыхлой упаковке, $n = 3$, $\varepsilon = 81{,}5\ \%$ (рис. 10.2), выделить элементарную пору, по-видимому, невозможно; на модели этой упаковки видны лишь окна между цепями глобул, объем которых составляет лишь ~20 % от общего объема упаковки.

Однако известны системы с еще более рыхлой упаковкой глобул. Таковы, например, указанные в гл. 9 аэросилы, сажи, гидрогели кремнезема. В [7] описан подход к их моделированию, позволяющий получать модели с очень большими значениями пористости. За основу взята упаковка глобул $n = 3$ со спиралевидно поднимающимися цепями глобул. Между частицами этой базовой модели вставляются дополнительные глобулы, имеющие, следовательно, число касаний с соседними, равное двум. Получается модель с комбинацией чисел касаний глобул 2 и 3 и средними дробными числами

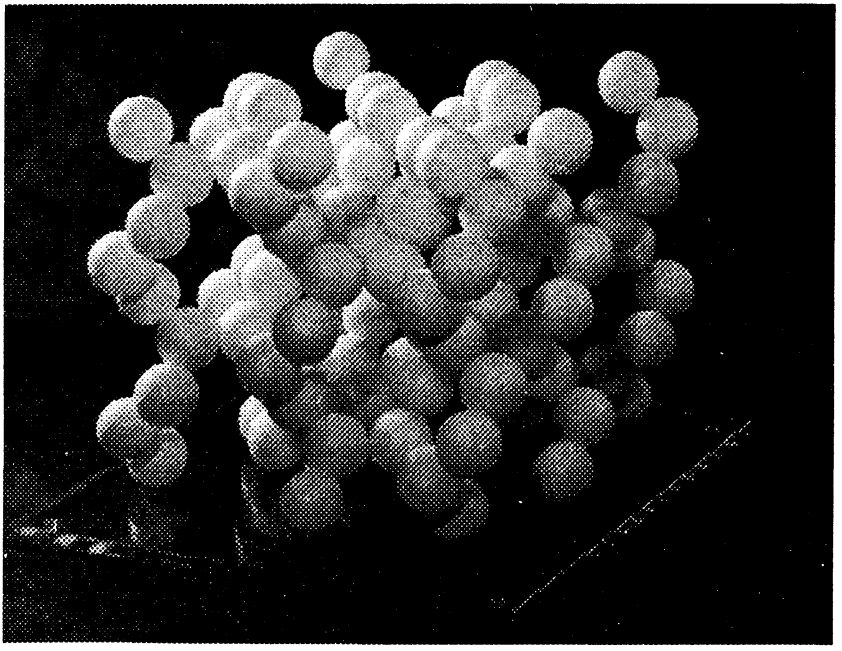


Рис. 10.2. Модель упаковки шаров с $n = 3$, $\varepsilon = 81{,}5\ \%$.
Построена по данным работы [22].

касаний между этими двумя значениями. Число дополнительных глобул может возрастать от одной до очень больших величин, что соответствует возрастанию пористости от 0,815 до предельной величины 1,0. Это дает возможность в глобулярной модели охватить весь возможный интервал пористости от 0,26 до 1,0.

Как видно из рис. 10.1, в каждой элементарной поре для модели с числами касаний от 4 до 12 можно выделить внутреннюю полость, ограниченную выпуклыми поверхностями шаровых сегментов, и окна (горла пор), сообщающие друг с другом соседние полости. Геометрическая конфигурация и размеры полостей и окон для разных упаковок различны (табл. 10.1).

Двумя главными параметрами глобулярной модели для данного конкретного образца являются размер глобул D и плотность их упаковки, численно выражаемая числом касаний глобулы с соседями n. Размер глобул может быть получен как средняя величина, находимая из гистограмм, построенных по электронно-микроскопическим или оптическим снимкам. При невозможности прямых измерений или отклонения формы частиц от сферической размер глобул модели может быть весьма просто вычислен из удельной поверхности образца A ($м^2/г$) и его истинной плотности ($г/см^3$)

$$D(\text{нм}) = \frac{6 \cdot 10^3}{\rho A}. \qquad (10.9)$$

Число касаний n определяется из графической зависимости степени заполнения $1-\varepsilon$ от n (рис. 10.3) для правильных упаковок шаров. Квадратными точками на этой кривой обозначены теоретические величины $1-\varepsilon$ для этих упаковок, указанные выше. Оказалось, что экспериментальные точки, полученные для случайных упаковок шаров, близки к этой кривой, что дает основание для ее применения к реальным системам. По измеренным значениям $1-\varepsilon$

Таблица 10.1

Параметры правильных упаковок шаров и элементарных пор в них [7]

Упаковка шаров	n	ε	$d_г/D$	$d_г/D$	$d_г A/V_п$
Гексагональная	12	25,95	0,155	0,225 и 0,414	2,64
Кубическая объемно-центрированная	8	31,98	0,225	0,291	2,86
Простая кубическая	6	47,64	0,414	0,732	2,74
Тетраэдрическая	4	65,99	0,915	1,000	2,83

Примечание. D — диаметр шаров, $d_г$ — диаметр вписанной в горло окружности, $d_п$ — диаметр вписанного в полость шара, A и $V_п$ — поверхность и объем элементарной поры.

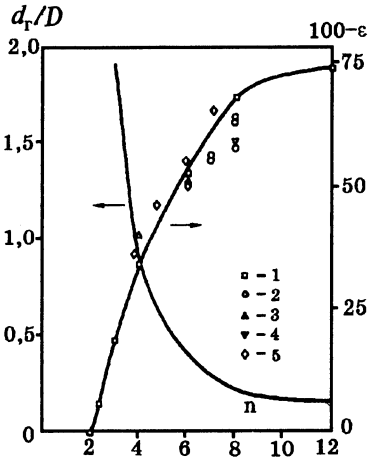


Рис. 10.3. Интерполяционные кривые зависимости степени заполнения 100–ε и относительного размера горла пор $d_г/D$ от числа контактов в глобулярной модели.

1 — расчетные точки для правильных упаковок шаров; *2—5* — экспериментальные точки, полученные разными исследователями для случайных упаковок шаров.

для конкретного образца находят соответствующую величину n. По другой кривой, приведенной на рисунке, определяют относительный размер окна (горла поры) $d_г/D$. Эта кривая построена по значениям $d_г/D$ для разных упаковок, приведенным в табл. 10.1. В этой же таблице указаны относительные размеры полостей $d_п/D$ в каждой из элементарных пор.

Параметр n может быть определен не только графически из указанной кривой, но и из простого соотношения [9] $n \approx 2{,}62/\varepsilon$, пригодного в интервале $3 < n < 10$.

Наиболее простой является однородная глобулярная модель, в которой реальный образец заменяется моделью правильно упакованных одинаковых глобул с единственным значением n, которое, будучи определенным по указанной кривой, может быть дробным. На этом этапе моделирование отходит от ясного геометрического образа дискретной модели и оперирует понятием квазиупаковок глобул, в бесконечном ряду которых числа касаний могут иметь любое значение в интервале от 2 до 12, отвечающем любому значению пористости от 1 до 0,26. Хотя любая такая квазимодель является абстракцией, тем не менее ее параметры дают приблизительное численное представление о геометрической структуре образца.

Это видно из данных табл. 10.2, в которой в качестве примера приведены численные данные для моделей образцов силикагеля в так называемом эталонном ряду, специально синтезированных [23], чтобы иметь их стандартный набор с широким диапазоном текстурных характеристик. Видно, что у восьми моделей этого ряда размер глобул варьировал от 5 до 9 нм (в соответствии с изменением удельной поверхности от 800 до 310 м^2/г), а число касаний глобул — от 3,1 до 7,4. Это означает, что при синтезе образца № 1 получены рыхлоупакованные крупные глобулы, что дало наиболее крупнопористую систему, а при синтезе образца № 8 — плотноупакованные

Таблица 10.2

Параметры силикагелей эталонного ряда

№ образца	Параметры пор			Параметры скелета		
	$V_п$ (см³/г)	ε (%)	d (нм)	A (м²/г)	D (нм)	n
1	1,76	79,5	21,0	310	9,0	3,1
2	0,92	67,0	9,6	340	8,0	4,0
3	0,90	66,5	8,0	430	6,5	4,0
4	0,80	63,8	6,8	390	7,0	4,2
5	0,49	52,0	3,8	575	5,0	5,5
6	0,49	52,0	3,0	625	4,5	5,5
7	0,39	46,2	2,8	500	5,5	6,1
8	0,25	35,5	2,5	800	5,0	7,4

Примечание. $V_п$ — объем пор, ε — пористость, d — преобладающий размер пор, A — удельная поверхность, D — средний размер глобул, n — среднее число касаний. Параметры пор определены методом капиллярной конденсации (см. гл. 12), параметры моделей глобулярного скелета вычислены по описанному методу.

мелкие глобулы, обеспечившие наиболее мелкопористую систему. Остальные образцы имели промежуточные параметры. Из данных таблицы хорошо видно, как вариация указанных первичных параметров — размера глобул и плотности их упаковки — определяет обычно измеряемые вторичные параметры — удельную поверхность, объем и размер пор.

В разд. 10.4.1 были указаны факторы форм пор $K_п$ для пор простой геометрии. Из известных величин объема $V_п$, поверхности A и диаметра горл $d_г$ элементарных пор глобулярной модели в [24] вычислены $K_п$ также и для разных упаковок модели по выражению

$$K_п = \frac{Ad_г}{V_п}. \qquad (10.10)$$

Можно было ожидать, что для каждой упаковки $K_п$ будет иметь свое собственное значение. Оказалось однако, что величины $K_п$ (последний столбец в табл. 10.1) довольно близки друг к другу и это позволяет принять их среднее значение, близкое к $K_п \approx 2{,}8$. Поскольку величина $K_п$ слабо зависит от типа упаковки, можно было предположить, что среднее ее значение применимо для реальных систем из случайно упакованных глобул. В работе [25] это значение было подтверждено экспериментально для силикагелей, в которых, как известно, упаковка глобул имеет случайный характер. Таким образом, использование выражения

$$d_г \approx \frac{2{,}8V_п}{A} \qquad (10.11)$$

дает возможность ориентировочной оценки среднего размера горл в реальных глобулярных системах по объему пор и удельной поверхности образца.

Соотношение (10.11) позволяет применить правило обращения к глобулярным системам. Допуская $\gamma = 1$, получим

$$d_г = K_п \rho V_п D / K_ч. \qquad (10.12)$$

Так как $K_ч$ для шара равно 6 (см. разд. 10.4.1), то

$$d_г \approx 2{,}8 \rho V_п D / 6 = 0{,}467 \rho V_п D. \qquad (10.13)$$

Для силикагеля ($\rho = 2{,}2$)

$$d_г \approx V_п D. \qquad (10.14)$$

Формула (10.14) дает простое математическое выражение зависимости размера пор в глобулярных кремнеземных системах от диаметра частиц D и плотности их упаковки, выражаемой объемом пор $V_п$.

До сих пор мы рассматривали описание корпускулярных систем с помощью простейшей однородной глобулярной модели с единственными значениями D и n. Поскольку, как говорилось, диаметр частиц в системах, получаемых коллоидно-химическим осаждением, можно считать примерно одинаковым, более сложная неоднородная модель должна учитывать вариацию в величинах n. Эта модель представляет совокупность дискретных упаковок глобул (пример приведен на рис. 11.12 в следующей главе) или набор квазиупаковок, представляемых кривой распределения числа глобул по числам касаний. Методика расчета такой кривой описана в [7], а на рис. 10.4 она показана для одного из силикагелей. Видно, что для этого силикагеля числа касаний варьируют от 3 до 6, с преобладанием $n = 4$.

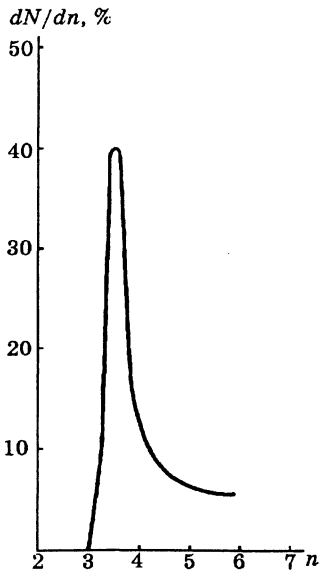


Рис. 10.4. Дифференциальная кривая распределения частиц по числам контактов. Вычислена для силикагеля № 20 в рамках модели квазиупаковок.

При практическом использовании модели важное значение имеют следующие ее свойства:

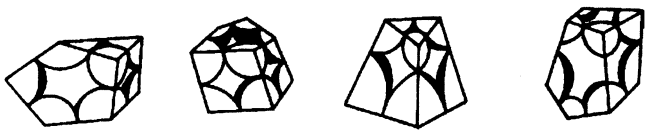


Рис. 10.5. Элементарные многогранники с элементарными порами внутри них для случайных упаковок шаров [26].

1. Главные ее параметры D и n независимы, т.е. n, $V_п$, ε не зависят от размера глобул (удельной поверхности A); это означает, что как бы ни различался размер глобул, объем пор для данного n сохраняет постоянное значение.

2. Форма и размер кольцевых пор (пространство вблизи точек контакта глобул) не зависят от n, $V_п$, ε, а определяются исключительно размером глобул.

Элементарные многогранники по указанному в начале этого раздела способу можно вырезать не только для правильных, но и для случайных упаковок шаров разного размера и выделить внутри них полости-поры со входами-горлами в соседние поры (рис. 10.5). Однако количественная характеристика таких моделей пока не сделана.

Глобулярная модель позволяет описать текстуру многих пористых материалов, состоящих из аморфных первичных частиц. Это в первую очередь системы, получаемые методами коллоидно-химического осаждения. Среди них наибольшее значение имеют силикагель, аэросилы, аэрогели, алюмосиликатные катализаторы. Среди других систем надо отметить сажи и такие грубодисперсные системы, как песок, грунты, кирпич, имеющие важное значение как строительные материалы.

10.4.3. Модели систем из игловидных кристаллов и волокон

Структура пор между иглами и волокнами может быть описана двумя резко различающимися моделями в соответствии с продольной или беспорядочной упаковкой этих элементарных частиц [10, 26].

В том случае, если иглы агрегированы в пачки (как на рис. 9.14, *б*) моделью могут служить продольно упакованные круглые стержни (рис. 10.6). Опорными упаковками для этой модели являются правильные упаковки стержней с координационными числами 6 ($\varepsilon = 9{,}25\ \%$), 4 ($\varepsilon = 21{,}5\ \%$) и 3 ($\varepsilon = 39{,}5\ \%$). Если использовать те же подходы, что и для глобулярной модели, то можно построить зависимость ε (или величины $1-\varepsilon$) для этих упаковок стержней от координационных чисел n (рис. 10.7) и использовать затем интерполяционную кривую для определения координационного числа в

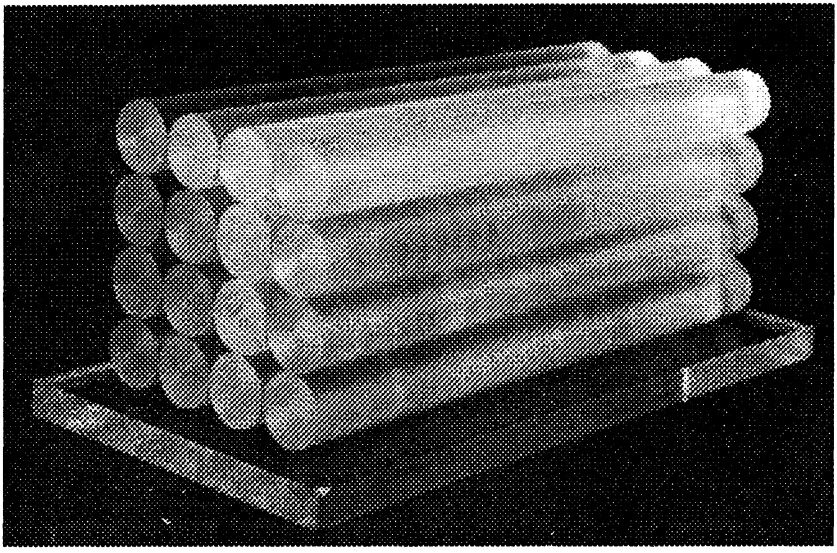


Рис. 10.6. Общий вид модели из продольно упакованных круглых стержней. Координационное число упаковки $n = 4$.

квазимодели реального образца [11]. Оказалось, как и для соответствующих сопоставлений в глобулярной модели, что зависимость $1-\varepsilon$ от n для беспорядочных укладок кордовых волокон диаметром 25—30 мкм и укладок стальных стержней диаметром 2 и 3 мм, выражаемая точками на этом графике, весьма близка к теоретической кривой для правильных укладок (сплошная линия). Незави-

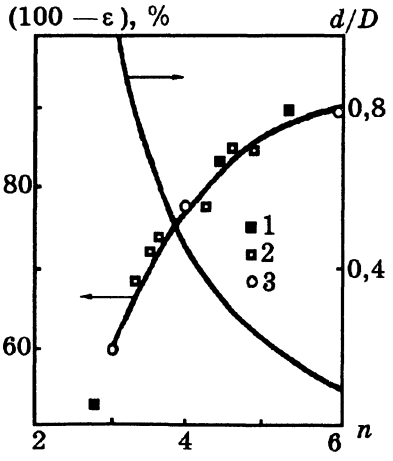


Рис. 10.7. Интерполяционные кривые зависимости степени заполнения $100-\varepsilon$ и относительного размера пор d/D (d — диаметр вписанной в пору окружности, D — диаметр стержней) от координационных чисел n в модели правильных продольных упаковок круглых стержней.

1, 2 — экспериментальные точки для беспорядочных укладок кордовых волокон и стальных стержней соответственно; *3* — расчетные точки для правильных укладок стержней [11].

симо определенные размеры пор в кордовых шнурах методом ртутной порометрии для укладок волокон из лавсана, анида, капрона и вискозы оказались в близком согласии с размерами, определенными из интерполяционных кривых. Случайная упаковка параллельно ориентированных круглых стальных стержней, воспроизведенная в работе [12], имела значение пористости 0,18, что соответствует средней величине $n = 4{,}3$, т.е. несколько более плотной упаковке, чем с координационным числом 4, изображенной на рис. 10.6.

На рис. 10.8 показаны модели элементарных пор. Они дают представление о геометрии пор в подобных системах.

Таким образом, главными параметрами модели являются диаметр стержней D и координационное число n. D определяется из электронно-микроскопических или адсорбционных (по удельной поверхности) данных. По значению ε, используя интерполяционную кривую (см. рис. 10.7), находится величина n для соответствующей квазиупаковки стержней. Производный параметр — размер пор — выражается диаметром вписанной между стержнями окружности; он определяется по другой интерполяционной кривой на этом рисунке. Также как в глобулярной модели, вблизи линий касания

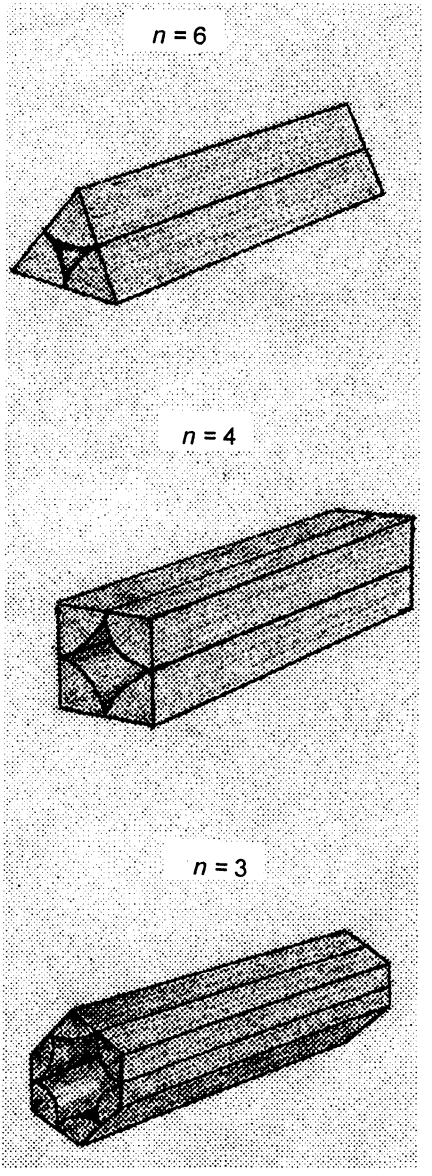


Рис. 10.8. Элементарные многогранники для правильных упаковок круглых стержней и элементарные поры в них.

стержней имеется область микропор, размеры которых зависят исключительно от диаметра стержней, но не от вида и плотности их упаковки.

Модель продольно упакованных стержней пригодна для описания структур, в которых игловидные частицы упакованы в пачки, например, для α–Fe_2O_3, конгломератов трубчатых кристаллов хризотил-асбеста, описания структуры пряжи и т.д.

Другой альтернативной моделью описываются системы из беспорядочно упакованных игловидных частиц. В соответствии с их более рыхлой упаковкой величины пористости значительно больше. Их геометрию приблизительно может передать модель поперечно уложенных круглых стержней (рис. 10.9). Размер пор между стержнями и значения пористости можно изменять в этой модели, раздвигая стержни в каждом слое на нужную величину. Поэтому параметрами этой модели являются диаметр стержней D и расстояние между осями стержней C (выраженное в долях от D). Величина C в соответ-

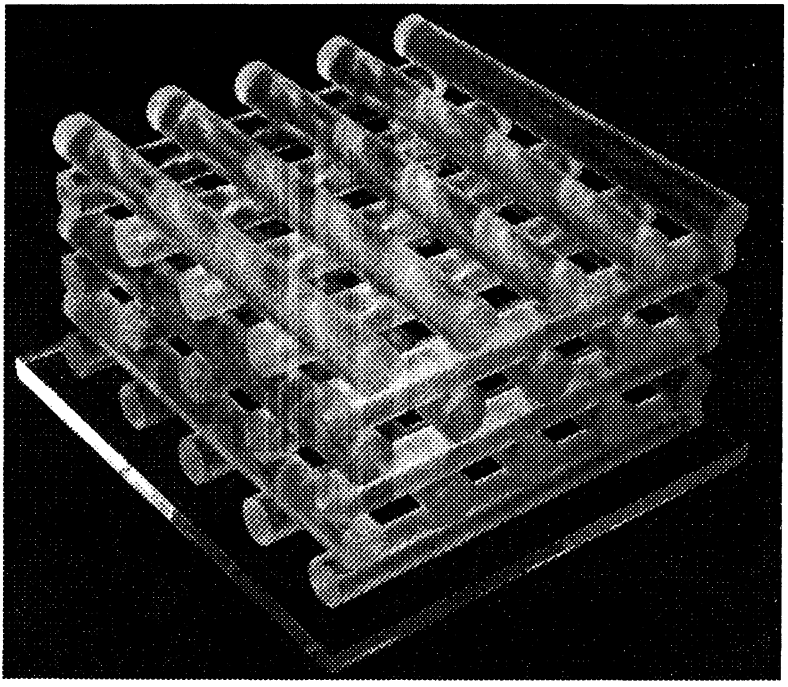


Рис. 10.9. Общий вид модели из поперечно упакованных круглых стержней.

Расстояние между их осями $C = 2{,}25D$ (D — диаметр стержней).

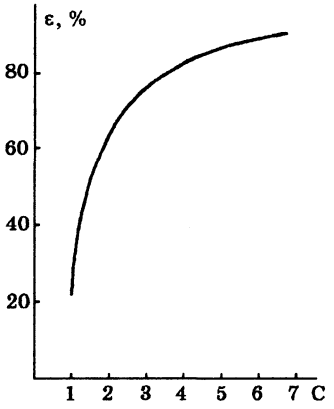


Рис. 10.10. Зависимость пористости ε от расстояния между осями круглых стержней C в модели поперечно уложенных стержней.

C выражено в относительных единицах (долях от D).

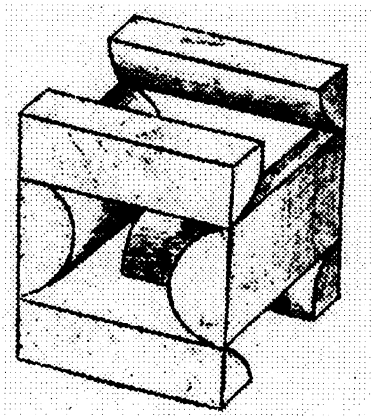


Рис. 10.11. Модель элементарной поры для поперечно уложенных стержней с параметром $C = 2$.

ствующей упаковке находится из экспериментального значения ε по кривой (рис. 10.10). Минимальное значение пористости $\varepsilon_{мин} = 0{,}215$ соответствует плотной укладке стержней в каждом слое ($C = 1$). При беспорядочной упаковке стальных стержней [12] получено экспериментальное значение $\varepsilon = 0{,}61$, что отвечает $C = 2{,}0$. После утрясания ε снижалось до 0,5 ($C = 1{,}6$). Интересно, что в работе [13] для игольчатой структуры оксида железа (фаза гетита) было получено экспериментальное значение пористости между иглами 0,64, близкое к приведенному значению. Это позволяет сделать заключение, что в этом образце иглы также были беспорядочно упакованы и структура образца может быть приблизительно описана указанной моделью. Ею можно описать также структуру бемита, γ-Al_2O_3, гелей оксида вольфрама, диоксида циркония, многих игловидных глинистых минералов, а также структуру бумаги и фильтров.

На рис. 10.11 показана модель элементарной поры для одной из упаковок стержней.

10.4.4. Модель систем из пластинчатых частиц

В простейшей однородной модели:

а) все частицы одинаковы, имеют форму круглых дисков с параллельными базисными плоскостями;

б) диски уложены параллельно друг другу, т.е. образуют слои;
в) в каждом слое имеется правильная упаковка дисков с одним из возможных координационных чисел 6, 4 и 3;
г) диски в смежных слоях смещены так, что обеспечивается сообщение смежных пор — промежутков между ними; при укладке точно друг над другом эта модель превращается в модель продольно уложенных круглых стержней, описанную в предыдущем разделе, и уже не передает геометрических свойств реальных пластинчатых структур. Смещение дисков может быть осуществлено поворотом всего слоя вокруг произвольно выбранной оси, например, оси поры или оси диска, или линейным перемещением вдоль одной из осей симметрии упаковки.

В качестве примера однородной модели на рис. 10.12, *а* изображена фотография модели с $n = 4$. Один из вариантов неоднородной модели показан на рис. 10.12, *б*.

Параметрами модели являются диаметр и толщина дисков, координационное число и степень смещения дисков в смежных слоях, определяющая отношение свободной, доступной для молекул адсорбтива базисной и боковой поверхностей дисков, к их полной геометрической поверхности. Эти параметры находятся следующим образом. Диаметр и толщина дисков оцениваются как средние величины, вычисляемые из гистограмм, получаемых электрон-

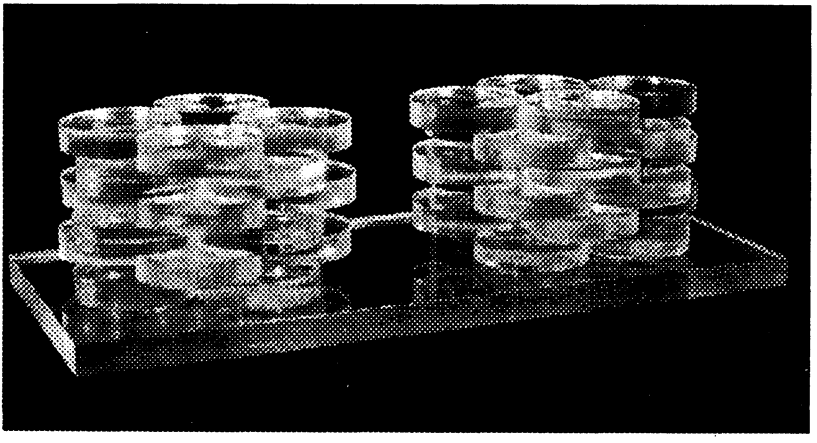


Рис. 10.12. Общий вид двух моделей из круглых дисков.

а — однородная модель с $n = 4$; диски смещены в смежных слоях поворотом на 45° вокруг оси, проходящей через центр поры. *б* — неоднородная модель, полученная комбинацией в смежных слоях упаковок с $n = 4$ и $n = 6$.

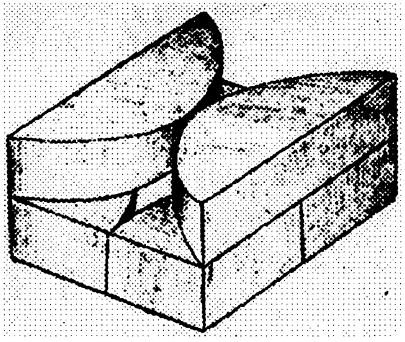


Рис. 10.13. Фрагмент элементарной поры для однородной модели из круглых дисков с $n = 4$.
Диски линейно смещены в смежных слоях на половину диаметра диска.

но-микроскопическим методом. Координационное число упаковки n определяется из значения пористости реального образца. Если в каждом слое диски упакованы одинаково (однородная модель), то пористость каждого слоя равна общей пористости модели (при условии отсутствия тупиковых пор, недоступных молекулам адсорбтива). Допуская, что $\gamma = 1$ (см. разд. 10.4.1), можно из значения ε по рис. 10.7 оценить величину n для квазиупаковки дисков, поскольку отношение объема пор к общему объему упаковки для модели дисков такое же, как для модели продольно упакованных стержней. Степень совмещения дисков определяется из отношения f доступной удельной поверхности системы $A_{адс}$, измеряемой адсорбционным методом, к геометрической поверхности пластинок $A_{эм}$, оцениваемой из электронно-микроскопических данных.

На рис. 10.13 показан фрагмент элементарной поры для однородной модели с $n = 4$, полученной линейным перемещением дисков в смежных слоях вдоль прямой, соединяющей их центры, причем величина перемещения равна половине диаметра диска. В результате образуется сообщающаяся система пор. В каждом слое элементарной порой является пространство между четырьмя дисками, профиль которого виден на рис. 10.8. Из-за смещения дисков проходы в такие же поры в смежных слоях осуществляются через два окна (горла) ромбовидной формы, одно из которых хорошо видно на рис. 10.13. Диаметры вписанных в пору и в окна окружностей приблизительно равны $0{,}414D$ и $0{,}115D$ соответственно, где D — диаметр диска. Величина f для этой модели равна ~0,7.

Так же, как в предыдущих моделях, возможно построение неоднородной модели в виде комбинации квазиупаковок дисков с разными координационными числами.

Указанные модели дают приблизительное геометрическое описание пластинчатых глинистых минералов, гидроксида и оксида магния, одной из модификаций α-Fe_2O_3 (гепатита), полученной после осаждения при низких pH, графита, а также первичной пористости в саже и некоторых активных углях.

10.4.5. Модель щелевидных пор

Текстуру слоистых пористых материалов можно описать моделью щелевидных пор, которая включает в себя допущения о строгой параллельности их стенок и бесконечной их протяженности. Последнее означает, что в модели пренебрегается поверхностью торцевых стенок слоев, которая в реальных системах обычно составляет незначительную долю от общей поверхности. Кроме того, в модели игнорируются возможные в некоторых местах реального слоистого материала непосредственные контакты слоев друг с другом или их связь вследствие различного рода включений — обменных катионов, примесей и т.д.

В однородной модели ширина пор $в_п$ вычисляется из объема пор $V_п$ и их удельной поверхности $A_п$:

$$в_п = \frac{2V_п}{A_п}, \tag{10.15}$$

где коэффициент 2 — фактор формы пор для этой модели. Толщина слоев $в_с$, разделяющих поры,

$$в_с = \frac{2}{\rho A_с}, \tag{10.16}$$

где коэффициент 2 — фактор формы частиц (здесь — слоя), ρ — истинная плотность материала. Так как по принятым допущениям $A_п = A_с$, то из (10.15) и (10.16) следует

$$в_п / в_с = \rho V_п. \tag{10.17}$$

В неоднородной модели ширина пор между слоями различна и распределение $V_п$ по $в_п$ вычисляется известными методами капиллярной конденсации и ртутной порометрии (см. гл. 12). К сожалению, в реальных слоистых структурах часто поры имеют очень малые размеры и для них определение $A_{БЭТ}$ становится ненадежным, а капиллярная конденсация отсутствует. Для таких систем применение формул (10.15) — (10.17) становится затруднительным. Тогда можно оценить $в_с$ из электронно-микроскопических данных, зная объем пор $V_п$, определить по формуле (10.17) $в_п$ и из формул (10.15) и (10.16) вычислить $A_п = A_с$. Точность такой оценки $в_п$ и $A_п$ зависит от точности определения объема пор, т.е. от выполнимости допущений:

а) о полной доступности всего объема пор для молекул адсорбтива;

б) о равенстве плотности адсорбата в порах плотности жидкого адсорбтива.

Второе из этих допущений из-за стеночного эффекта выполняется тем хуже, чем у́же поры. По-видимому, более надежно определение $в_п$ в микропористых структурах методом молекулярных щупов; может быть полезен и малоугловой рентгеновский метод. Если кроме щелевидных микропор в адсорбенте имеются мезо- и макропоры, объем микропор может быть определен одним из сравнительных методов, описанных в гл. 7 и 13. Определенные таким образом экспериментальные характеристики могут служить основой для выбора численных параметров модели.

Необходимо отметить, что данная модель пригодна для описания адсорбционных и диффузионных свойств слоисто-пористого тела, но не отражает механических и термических свойств, а также электропроводности из-за пренебрежения контактов между слоями.

Модель щелевидных пор описывает геометрию первичных пор разных кристаллических систем слоистого строения, в том числе в ряде глинистых минералов (например, монтмориллоните, вермикулите). Она пригодна также для описания структуры межслоевых пор в η-Al_2O_3.

10.4.6. Модель пор между многогранниками

Во многих пористых кристаллических системах кристаллиты имеют форму различных по форме полиэдров. В одних случаях (как в напыленных пленках металлов) полиэдры упакованы беспорядочно, в других (как внутри слоев η-Al_2O_3 или внутри игл α-Fe_2O_3) грани кристаллитов, по-видимому, параллельны друг другу. Можно предложить несколько моделей пор в таких системах, отражающих разную форму первичных кристаллитов и разные способы их упаковки.

Простейшей является модель пор между кубическими частицами [14] (рис. 10.14). Если эти частицы плотно уложены грань к грани, то очевидно, что система будет непористой. Поэтому, кроме главно-

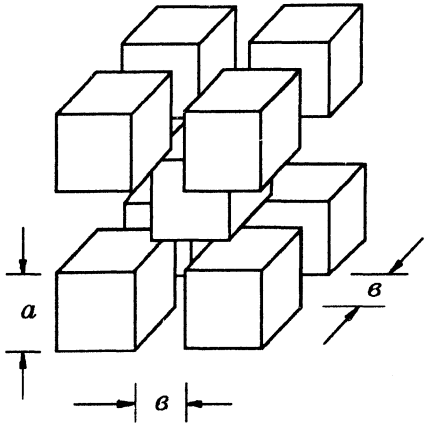


Рис. 10.14. Фрагмент модели пористой системы из элементов кубической формы.

а — размер ребра куба; *в* — расстояние (по горизонтали) между кубами.

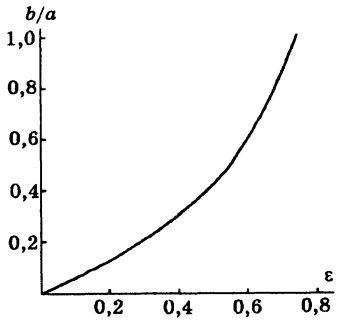


Рис. 10.15. Зависимость величины *в/а* от пористости ε.

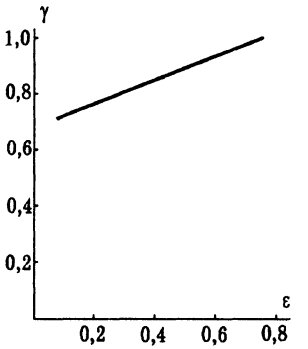


Рис. 10.16. Зависимость коэффициента доступности γ от пористости ε для модели кубических частиц.

го параметра модели — размера ребра куба *а* — необходимо предусмотреть и расстояние между ними *в*. Величина *а* находится как средняя величина из гистограммы, полученной на основе анализа электронно-микроскопических снимков реального образца. Относительная величина *в/а* оценивается из его пористости (рис. 10.15). В этой модели часть поверхности кубов блокирована. Коэффициент доступности γ также зависит от пористости (рис. 10.16). Есть возможность сопоставить этот коэффициент, полученный из модели и из экспериментальных измерений геометрической удельной поверхности электронно-микроскопическим методом и доступной удельной поверхности адсорбционным методом. Близость этих величин отражает достоверность описания моделью геометрических свойств реального пористого тела. Такое сопоставление можно делать, начиная лишь с определенного минимального значения *в/а*, соответствующего надежному определению $A_{БЭТ}$ с помощью молекул определенного размера. Действительно, раздвигание кубов вначале образует между ними промежуток, пока еще недоступный для этих молекул, а затем, хотя и доступный, но столь малый, что применение метода БЭТ для таких микропор является некорректным (см. гл. 13). Поэтому к использованию этого графика при моделировании первичной пористости в ряде систем, указанных ниже, нужно относиться с большой осторожностью.

Модель пор между многогранниками, как было сказано, приближенно описывает структуру многих дисперсных кристаллических систем, в том числе металлических и оксидных напыленных

пленок, пористых кристаллов, а также образование первичной пористости в оксиде железа, η-оксиде алюминия, оксиде магния и в других системах.

10.4.7. Модель цилиндрических капилляров

Это одна из первых предложенных моделей пористых тел, широко применяемая и поныне, очень часто без достаточных на то оснований. Однородная модель — система одинаковых по размеру цилиндрических капилляров, расположенных как угодно в твердом теле, но не пересекающихся друг с другом (рис. 10.17, *а*). Параметрами модели являются диаметр капилляров d, их общий объем V и удельная поверхность A. Любые два параметра являются независимыми, третий — их функцией. Чаще всего делается допущение, что объем пор в модели и их поверхность таковы же, как в реальном образце. Общий объем пор в модели

$$V = \frac{\pi d^2}{4} ln, \tag{10.18}$$

где l — длина капилляров, n — их число.

Поверхность цилиндрических капилляров

$$A = \pi d\, ln. \tag{10.19}$$

Подставляя значение $\pi d\, ln$ в формулу (10.18), получаем

$$V = \frac{Ad}{4}. \tag{10.20}$$

Отсюда диаметр капилляров в модели

$$d = \frac{4V}{A}. \tag{10.21}$$

Коэффициент 4 является фактором формы пор для этой модели (см. разд. 10.4.1).

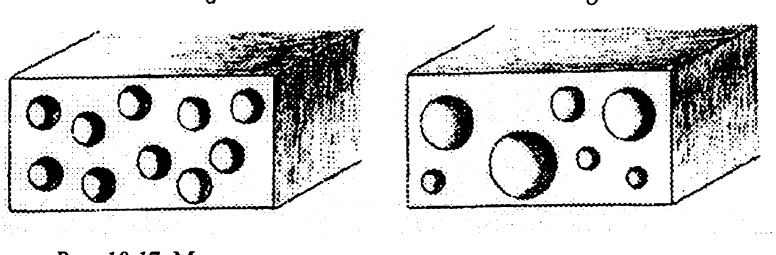


Рис. 10.17. Модель непересекающихся цилиндрических пор.
а — однородная модель; *б* — неоднородная модель.

В неоднородной модели (рис. 10.17, *б*) диаметр капилляров варьирует в определенном для каждого образца интервале. Требуется найти распределение общего объема капилляров по их диаметру. Кривая распределения определяется методами капиллярной конденсации или ртутной порометрии, описываемыми в гл. 12. При этом делается допущение, что изотерма сорбции или изотерма интрузии ртути, экспериментально измеряемые для реального образца, таковы же и в представляющей его модели.

Модель цилиндрических капилляров может быть использована для теоретического описания процессов адсорбции, капиллярной конденсации, диффузии в пористых телах. Однако поскольку в ней не дается никакой связи параметров пор и параметров твердого тела на участках между порами, модель не может быть использована для характеристики свойств пористого тела, зависящих от параметров твердой его части, таких как прочность, теплопроводность и электропроводность. Конечно, эта связь может быть найдена, если сделать дополнительные допущения, например, о равномерном параллельном расположении капилляров в модели. Однако вряд ли это принесет какую-нибудь пользу из-за слишком больших отличий такой идеализированной модели от реальной морфологии большинства пористых тел.

Если говорить об обоснованном применении модели, то нужно перечислить системы, в которых форма пор действительно близка к цилиндрической. В некоторых глинистых минералах, как это было сказано в предыдущей главе, внутренние каналы в частицах действительно имеют круглое или прямоугольное сечение и для них эта модель вполне подходяща, но для описания только внутренней пористости. Это хризотиловый асбест, энделлит, галлуазит, палыгорскит и сепиолит. Каналы в анодных пленках оксида алюминия также цилиндрические, как и в сосудах животных и растительных организмов. В некоторых пористых стеклах сетка тонких пор также может быть описана этой моделью. Однако если они связаны друг с другом, такое описание становится очень грубым.

10.4.8. Модель бутылкообразных пор

Классическая модель бутылкообразных пор (рис. 10.18), предложенная Мак-Бэном [5] для объяснения капиллярно-конденсационного гистерезиса на изотермах адсорбции (см. гл. 11), вряд ли может быть использована для описания пористой структуры многих губчатых систем, поскольку в них, по данным электронной микроскопии, практически отсутствуют такие тупиковые поры. Однако идея суще-

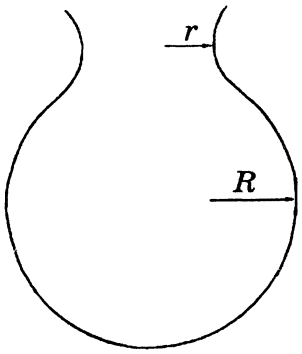


Рис. 10.18. Модель бутылкообразной поры с одним горлом радиуса r и полостью радиуса R.

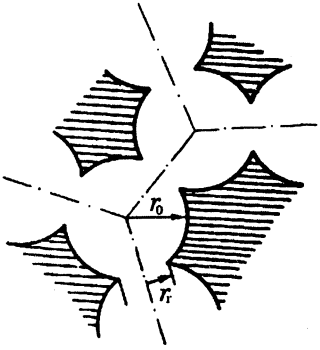


Рис. 10.19. Условное плоское изображение многогорлой бутылкообразной поры.

ствования пор в виде широкой полости и узкого входа оказалась плодотворной; только, как правило, таких входов на каждую полость оказалось не один, а несколько, т.е. системы большей частью являются сквознопористыми. Для таких систем более подходит модель многогорлых бутылкообразных пор (рис. 10.19). Такая модель была разработана для описания структуры типичных губчатых систем — пористых стекол [15, 16], хотя, несомненно, она имеет более общее значение. Параметрами этой однородной модели являются радиус сферы r_0, число горл-пересечений одной сферы с соседними (аналог координационного числа) Z, радиус горла пор $r_г$. Делается допущение, что величина поверхности модели A, пористость ε и радиус горл пор $r_г$ в модели таковы же, как в реальном образце. Используя эти величины и полагая также, что полости равномерно распределены в объеме модели, в [16] удалось рассчитать значения Z и r_0 для разных образцов пористых стекол и показать, что эта модель очень хорошо описывает изменение их экспериментальных параметров в процессе постепенного растворения щелочью, в отличие от модели цилиндрических капилляров и других моделей, для которых теория и опыт давали значительные расхождения.

На рис. 10.19 дано условное плоское схематическое изображение модели многогорлых бутылкообразных пор с $Z = 3$, при этом подразумевается, конечно, что пересекающиеся сферические полости расположены в трехмерном пространстве. Наглядное представление о расположении полостей дает фотография модели упаковок шаров с $Z = 3$ (см. рис. 10.2), с той разницей, что вместо шаров имеются полости, вместо пустого пространства между ша-

рами — твердый материал между полостями и, что наиболее существенно, вместо точечных контактов шаров — взаимное пересечение полостей, причем степень их "прорастания" друг в друга определяет размер горла пор. Координационное число Z может иметь значение от $Z=2$ (сросшиеся полости образуют непересекающиеся каналы переменного сечения) до максимальных значений Z, меньших 12 и определяемых степенью пересечения сфер друг с другом. Действительно, нулевое пересечение (точечные контакты) соответствует максимальному значению $Z=12$; отличные от нулевого пересечения сокращают возможность соседства ближайших сфер тем больше, чем больше степень пересечения. Очевидно, что пересечение сферических полостей увеличивает пористость системы тем больше, чем больше Z и чем больше степень пересечения, численно выражаемая отношением радиуса горла $r_г$ к радиусу сферы r_0. В работе [14] эта зависимость выражена в аналитической и графической форме и может быть использована при расчетах параметров модели.

Отметим здесь, что модель пересекающихся сфер, если она используется для моделирования пористых стекол, описывает лишь некоторые их типы, схематически изображенные на рис. 9.23, *в*. Сетка микропор на всех трех типах, показанных на этом рисунке, скорее, может быть описана моделью пересекающихся цилиндрических пор, которая существенно отличается от описанной выше модели непересекающихся пор тем, что капилляры связаны друг с другом. Роль взаимосвязи пор в различных процессах, а также ее влияние на точность оценки текстуры пористых тел указана в гл. 11 и 12.

Описание геометрической структуры моделью пересекающихся сфер может быть сделано не только для определенных типов пористых стекол, но также и для мезо- и макропор активированного угля и скелетных катализаторов, для восстановленного оксида железа, макроструктуры пористых металлов и пористых полимеров.

Модель пересекающихся сфер является одной из возможных решеточных моделей, описанных в следующем разделе.

10.5. Решеточные модели

В настоящей главе много внимания было уделено описанию моделей первичных элементов пористых тел и практически не рассматривался вопрос о их взаимосвязи в грануле пористого тела. Между тем оказалось, что взаимосвязь элементов, если она действительно

существует в пористом материале, приводит к появлению качественно новых его свойств, например, в процессах фильтрации, капиллярной конденсации, интрузии несмачивающих и пропитки смачивающих жидкостей (см. гл. 11 и 12).

Правда, в некоторых пористых системах взаимосвязь пор отсутствует или она незначительна. Так, в пачках параллельно уложенных трубчатых волокон хризотил-асбеста (см. рис. 9.17) цилиндрические поры внутри волокон и продольные поры сложного поперечного профиля между волокнами практически независимы друг от друга. То же можно сказать о пачках игловидных кристаллов α-Fe_2O_3 (рис. 9.14) или о цилиндрических порах в анодных пленках оксида алюминия (рис. 9.25), или, наконец, о системах, в которых щелевидные поры пронизывают гранулы, не сообщаясь друг с другом, например, в монтмориллоните. Для таких систем типична частичная упорядоченность структуры; в них чередуются участки с независимыми друг от друга и с беспорядочно расположенными элементами (пачки иголок α-Fe_2O_3 и россыпь иголок; независимые щелевидные поры в соматоидах монтмориллонита и связанные друг с другом промежутки между соматоидами и т.д.).

В большинстве случаев частицы в корпускулярных системах или поры в губчатых системах расположены беспорядочно и в результате образуется лабиринтообразная система связанных пор. Поэтому простейшие однородные модели с правильным расположением элементов описывают эти системы весьма грубо. В таких моделях, представляющих собой совокупность правильно расположенных идентичных ячеек, лишь один элемент грубо описывает геометрические свойства всего пористого тела.

В неоднородных моделях как дискретной совокупности элементарных пор различной формы, так и непрерывного набора квазиупаковок такое описание все же продолжает оставаться грубым, поскольку игнорирует связь одного элемента с другим. Поэтому задача создания более совершенной модели является весьма актуальной.

Для описания взаимосвязи пор в настоящее время применяются так называемые решеточные модели, в которых их элементы-поры сообщаются друг с другом определенным образом. Наиболее часто встречающийся тип — правильная трехмерная решетка, в узлы которой помещают сферические полости разных размеров, а связями являются круглые окна или горла также различного размера. На рис. 10.20 изображен пример решетки с координационным числом $Z = 6$, где Z есть число горл, соединяющих полость с соседними. В правильных решетках Z может быть равным 4, 6, 8 и 12. Такая модель лучше всего подходит для описания губчатых структур.

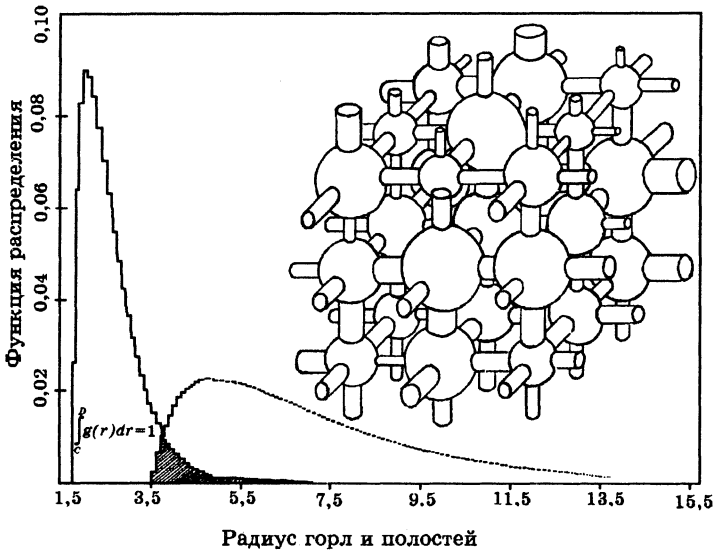


Рис. 10.20. Фрагмент решеточной модели пористого тела [17]. Слева — принятые кривые распределения размеров горл (острый пик) и полостей (пологий пик).

Функции обоих распределений нормированы к единице.

Поскольку пористые системы имеют различную морфологию (гл. 10), целесообразно рассмотреть проблему решеточного моделирования в более общем виде. Характеристика любой решетки должна включать:

а) форму и размер ее элементов;

б) координацию элементов;

в) возможность их нерегулярного расположения;

г) общий размер решетки.

Рассмотрим последовательно каждый из этих параметров. В соответствии с тем, что для пористых тел разной морфологии модели их первичных элементов могут быть различными, было бы желательно построить решетки, ближе всего отвечающие морфологии изучаемых систем. При описании структуры многих гелей узлами могли бы служить элементарные поры между глобулами (см. рис. 10.1 и 10.5), для других структур — поры между круглыми стержнями (см. рис. 10.11), круглыми дисками (см. рис. 10.13), полиэдрами (см. рис. 10.14). Однако при этом возникают пока непреодоленные трудности в стыковке таких элементов, имеющих раз-

ные размеры, а часто и различную форму. Поэтому до сих пор в литературе описывают только одну непротиворечивую решеточную модель из сфер и соединяющих их цилиндров. Близкая к ней модель из пересекающих друг друга сфер [19] уже не является геометрически корректной из-за смещения центров сфер и применяется с известной натяжкой, как некая абстракция.

Один из наиболее трудных вопросов — выбор координационного числа Z решетки. Этот параметр имеет очень важное значение, так как он определяет связность решетки. Чем больше Z, тем более поры взаимосвязаны. Вариация Z сильно влияет на протекание различных процессов в пористых системах — капиллярной конденсации, фильтрации и многих других, что будет обсуждаться в двух последующих главах. Между тем, Z может изменяться в широких пределах — от 4 до 12. Выбор координационного числа, наиболее подходящего для данного пористого тела, встречает значительные трудности. К тому же, в реальных системах Z имеет переменное значение и это еще более усложняет задачу. Поэтому в первую очередь имеет смысл определить хотя бы среднее значение этого параметра. Для разных моделей подходы могут быть различными. Для модели сферических полостей — круглых окон — можно воспользоваться методом, предложенным в работе [16] при разработке модели пористых стекол. Опираясь на экспериментально определенные величины поверхности образца, его пористости, преобладающего радиуса пор r, в этой работе определены величины Z. Однако корректность такого определения с современной точки зрения может быть подвергнута сомнению, так как при этом использован радиус пор, оцененный методом ртутной порометрии или капиллярной конденсации без учета взаимосвязи пор. Поэтому уточнение Z может быть сделано методом последовательных приближений, т.е. использованием найденного значения Z решетки для новой оценки r и т.д. Другой возможный способ оценки Z — использование математического моделирования, подобного тому, которое описано в разд. 10.2, только объектами моделирования будут не шары, а полые сферы с введением дополнительного условия их пересечения для образования окон. В этом случае непосредственно формируется пространственная решеточная модель из беспорядочно расположенных сферических полостей и окон, причем изменение плотности полостей в единице объема приводит к изменению пористости и среднего значения Z. Сопоставление экспериментального значения ε с найденной зависимостью $Z=f(\varepsilon)$ даст возможность дать конкретное значение Z для решеточной модели пористого тела. Оба указанных метода оценки Z требуют детальной разработки.

Следующим шагом в усовершенствовании решеточных моделей является учет локальных различий в связности пор в реальных системах, в которых каждый элемент связан с соседними неодинаковым числом связей-горл. Фрагмент двухмерного аналога такой решетки показан на рис. 10.21. Иначе говоря, решеточные модели с переменным Z точнее отражали бы характер связи пор в этих системах. Этому требованию отвечают так называемые дискриминационные решетки [18], в которых по определенному закону убирается часть связей, а оставшиеся связи образуют некоторое распределение Z. Степень дискриминации отразится на среднем значении Z, а распределение Z вокруг этого среднего значения может быть выражено одним из известных распределений, например, простейшим из них — гауссовым. Труднее обратная задача нахождения распределения Z для данного пористого тела. Возможно, что полезным окажется указанный выше метод математического моделирования, который прямо приводит к определенному распределению связей — окон для разных значений пористости. Однако остается открытым вопрос, насколько такое статистическое распределение близко к реальному даже при одинаковых значениях ε.

В приложении к пористым телам важнейшее значение имеет не только количество, но и качество узлов и связей в решетках, т.е. размеры тех и других. Более того, именно эта характеристика решеток и является целью при изучении текстуры пористых тел. Иначе говоря, конечная цель такого изучения состоит в получении решеточной модели данного пористого тела, которая приблизительно отражает как связность его элементов, так и их геометрическую характеристику, т.е. их форму и размер. Пока такая задача решена только в отдельных ее фрагментах, как будет видно из последующих двух глав.

Более продвинуто решение прямой задачи — для конкретной, наперед заданной решетки рассчитывается изотерма адсорбции и капиллярной конденсации или изотерма интрузии несмачивающей жидкости. Формирование такой решетки производится с помощью ЭВМ, в общих чертах — следующим образом. Сначала выбирается размер ре-

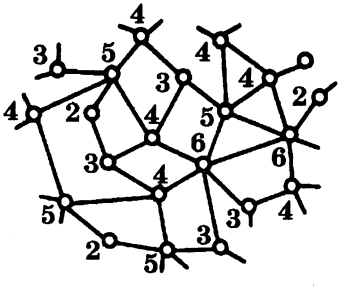


Рис. 10.21. Фрагмент двухмерной решеточной модели с разным числом связей на один узел.
Число связей указано цифрами.

шетки. Этот размер имеет существенное значение, поскольку процессы, моделируемые на такой решетке, имеют статистико-вероятностный характер, для обеспечения которого требуется достаточно большое число элементов. Считается достаточным число элементов на ребре решетки порядка 100 единиц, т.е. общее число элементов в трехмерной решетке составляет один миллион. Таковое вполне доступно современным ЭВМ. Возникает вопрос, соответствует ли оно числу в реальных системах? В ряде случаев на этот вопрос можно ответить утвердительно. Действительно, многие пористые тела имеют размер первичных элементов порядка десятков нанометров, вторичных элементов (зерен, гранул) от долей мм до нескольких мм. Так, гранула сажи Сферон-6 имеет диаметр 0,1 мм. Удельной поверхности сажи 125 $м^2/г$ отвечает размер первичных частиц 30 нм, т.е. объем каждой частицы $15 \cdot 10^{-18}$ $см^3$ и ее масса $30 \cdot 10^{-18}$ г. При кажущейся плотности гранулы 0,6 $г/см^3$ ее масса $0{,}3 \cdot 10^{-6}$ г. Отсюда число первичных частиц в грануле $0{,}3 \cdot 10^{-6}/30 \cdot 10^{-18} \sim 10 \cdot 10^9$. Таким образом, действительное число частиц в гранулах этой сажи порядка 10 миллиардов безусловно обеспечивает статистико-вероятностный характер происходящих в них процессов. Решеточная модель гранулы, состоящая из миллиона элементов, намного меньше, но и она обеспечивает достаточную точность описания и излишнее ее увеличение потребует значительного роста ресурсов ЭВМ.

Во многих случаях число элементов может оказаться значительно меньшим и недостаточным для образования представительной решетки. В так называемых полимодальных структурах первичные элементы образуют агрегаты (первичная пористая структура); промежутки между агрегатами образуют вторичную пористую структуру с более широкими порами (бимодальная структура). Агрегаты, в свою очередь, могут формировать более крупные образования, промежутки между которыми дают третичную структуру и т.д. Пример бимодальной структуры для силикагеля показан на рис. 9.3, *б*. Ясно, что для гранулы с бимодальным и полимодальным распределением невозможно построить одну единственную решетку. Модель такой гранулы должна состоять из комбинации решеток разного размера. Скорее всего, число элементов в каждой решетке может оказаться недостаточным, чтобы использовать статистико-вероятностное описание какого-либо конкретного процесса и в этом случае исследователя ждут значительные, пока еще не преодоленные трудности.

В том случае, если структура зерна мономодальна, после назначения числа элементов решетки и выбора их формы производится их качественная идентификация. Каждому элементу решетки присваивается номер, задается интервал изменения размеров узлов

и связей и выбирается какой-либо закон распределения этих размеров, часто нормальное или логарифмически нормальное распределение. В качестве примера на рис. 10.20, слева показано принятое в работе [17] распределение. Согласно этому распределению ЭВМ с помощью датчика случайных чисел "распределяет" эти размеры по всему массиву решетки. Таковы, в самом кратком виде, операции, которые приводят к образованию конкретной решеточной модели пористого тела. Теперь эта модель готова для того, чтобы на ней исследовать протекание различных процессов. Изучение капиллярной конденсации в такой модели описано в гл. 11 (разд. 11.11.4).

10.6. Заключение

В настоящей главе изложены основные подходы к моделированию пористых систем, описаны простейшие модели. Иначе говоря, поставлена в общем виде проблема геометрического описания сложных реальных систем и дано возможное ее решение на уровне первого приближения. Этот этап казался нам необходимым, поскольку до недавнего времени в многочисленных работах количественно использовались лишь две модели — непересекающихся цилиндрических капилляров и щелевидных пор, хотя на качественном уровне предлагалось и множество других [20, 21]. Главный недостаток прежнего моделирования состоит в том, что оно практически полностью было оторвано от морфологии пористых тел. Это приводило к тому, что, удовлетворительно описывая некоторые их свойства (например, адсорбционные и капиллярно-конденсационные), оно оказывалось бессильным в интерпретации многих других (механических, электрических, термических, а иногда и диффузионных), причем главной причиной такого несоответствия было игнорирование геометрического подобия модели объекту. Такое игнорирование обрекало задачу направленного синтеза пористых и дисперсных систем на путь трудоемких эмпирических поисков. Поэтому изложенный в настоящей главе материал можно считать общей постановкой проблемы и первой попыткой ее решения, стержнем которого является приблизительное геометрическое соответствие модели объекту.

Чтобы ясно представить дальнейшие перспективы развития этой области, должно быть еще раз подчеркнуто, что в разд. 10.1—10.4 настоящей главы описан лишь первый этап моделирования, основанный на простейших предпосылках. Ради простоты в каждой модели сделано предположение об одинаковой форме, одинаковом размере первичных элементов, об их правильной и одинаковой для всего зер-

на упаковке (однородная модель) или наборе разных правильных упаковок (неоднородная модель). Сделано существенное допущение о независимом поведении первичных элементов. Это означает, что всего один элемент в однородной модели или набор независимых элементов в неоднородной модели представляют свойства всего пористого тела. Все эти допущения, конечно, существенно облегчили, но и существенно огрубили описание действительной структуры твердого пористого тела, его свойств и происходящих в нем процессов, но сделали такое описание возможным с помощью простейших средств, имеющихся у исследователя — бумаги, карандаша и логарифмической линейки, в лучшем случае калькулятора.

В последние десятилетия к указанному моделированию элементов пористого тела добавилось и моделирование их связи друг с другом в виде решетчатых моделей, что было значительным шагом вперед в приближенном описании структуры пористых тел. Однако предстоит немало сделать для усовершенствования этих моделей, чтобы приблизить их к структуре реальных тел. По существу, решеточные модели, как будет видно из гл. 11 и 12, позволили понять, как взаимосвязь пор влияет на изотермы адсорбции паров или интрузии несмачивающей жидкости, а также на расчеты пористой структуры. Однако до тех пор, пока отсутствует количественная характеристика этой связи в виде функции распределения координационного числа или хотя бы его среднего значения, трудно делать заключение о влиянии этой взаимосвязи в каждом конкретном случае.

Дальнейшее развитие проблемы моделирования мы видим в учете:

а) разного размера первичных элементов при сохранении допущения их простой геометрической формы;
б) случайной упаковки элементов или их частично упорядоченной упаковки в соответствии с данными, полученными для реальных систем;
в) количественной характеристики взаимосвязи элементов, особенно важной при описании различных процессов, происходящих в пористом теле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Карнаухов А.П.** Строение, классификация и моделирование пористых материалов // Физико-химические основы синтеза оксидных катализаторов. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1978. — С. 231.
2. **Аюкаев Р.И., Кивран В.К.** // Докл. АН СССР. — 1974. — Т. 215. — С. 1142.
3. **Cohan L.H.** // J. Amer. Chem. Soc. — 1938. — Vol. 60. — P. 433; 1944. — Vol. 66. — P. 98.

4. **Foster A.G.** // Trans. Faraday Soc. — 1932. — Vol. 28. — P. 645.
5. **McBain J.W.** // J. Amer. Chem. Soc. — 1935. — Vol. 57. — P. 699.
6. **Радушкевич Л.В.** // Основные проблемы теории физической адсорбции. — М.: Наука, 1970. — С. 270.
7. **Карнаухов А.П.** // Кинетика и катализ. — 1971. — Т. 12. — С. 1025, 1235.
8. **Киселев А.В., Лукьянович В.М., Порай-Кошиц Е.А.** // Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. — М.: Изд-во АН СССР, 1958. — С. 161.
9. **Фенелонов В.Б.** Дис.... докт. хим. наук. — Новосибирск: Ин-т катализа, 1987.
10. **Karnaukhov A.P.** // Characterisation of porous solids. Ed. S.J. Gregg, K.S.W. Sing, H.F. Stoeckli. — L.: Soc. Chem. Ind., 1979. — P. 301.
11. **Гребенников С.Ф., Коновалов В.И.** // Адсорбция и пористость. — М.: Наука, 1976. — С. 63.
12. **Заграфская Р.В.** Дис.... канд. хим. наук. — Новосибирск: Ин-т катализа, 1985.
13. **Дадаян К.А., Заграфская Р.В., Карнаухов А.П., Фенелонов В.Б.** // Кинетика и катализ. — 1977. — Т. 18. — С. 1517.
14. **Фенелонов В.Б., Заграфская Р.В.** // Моделирование пористых материалов. Ред. А.П. Карнаухов. — Новосибирск: Ин-т катализа, 1976. — С. 60.
15. **Haller W.J.** // Chem. Phis. — 1965. — Vol. 42. — P. 686.
16. **Вензель Б.И., Жданов С.П., Коромальди Е.В.** // Коллоидн. журн. — 1975. — Т. 37. — С. 1053.
17. **Efremov D.K., Fenelonov V.B.** // React. Kinet. Catal. Lett. — 1989. — Vol. 40. — P. 177.
18. **Cheng-Yuan Lin, Slattery J.C.** // AIChE J. — 1982. — Vol. 28. — P. 311.
19. **Ефремов Д.К., Фенелонов В.Б.** // Кинетика и катализ. — 1993. — Т. 34. — С. 625.
20. **Barrer R.M., McKenzie N., Reay J.S.S.** // J. Coll. Sci. — 1956. — Vol. 11. — P. 479.
21. **De Boer J.H.** // Structure and properties of porous materials. Ed. D.H. Everett, F.S. Stone. — L.: Butterworths, 1958. — P. 68.
22. **Heash H., Laves F.** // Z. Krist. — 1933. — Bd A-85. — S. 443.
23. **Джигит О.М., Киселев А.В., Неймарк И.Е.** // Журн. физ. химии. — 1954. — Т. 28. — С. 1804.
24. **Карнаухов А.П.** // Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. — М.: Изд-во АН СССР, 1958. — С. 71.
25. **Ионе К.Г.** // Методы исследования катализаторов и каталитических реакций. — Новосибирск: Ин-т катализа, 1965. — Т. 2. — С. 42.
26. **Karnaukhov A.P.** // Characterisation of porous solids. Ed. F. Rodriquez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, K.K. Unger. — Amsterdam: Elsevier, 1991. — P. 105.

СПИСОК ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Моделирование пористых материалов // Под ред. А.П. Карнаухова. — Новосибирск: Ин-т катализа, 1976. — 190 с.

Глава 11

КАПИЛЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

Изотермы адсорбции в мезопористых твердых телах имеют ряд характерных особенностей вследствие того, что в них, кроме адсорбции, происходит капиллярная конденсация. В главе изложена сущность этого явления и его теория, сначала в простейшем виде, а затем в современном понимании. Много внимания уделено теории перколяции, описывающей капиллярную конденсацию во взаимосвязанной системе пор.

11.1. Сопоставление адсорбции на пористых и непористых адсорбентах

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что возрастание адсорбции на изотермах в области средних и высоких относительных давлений неодинаково для пористых и непористых адсорбентов. Проявляются отличия, хорошо видные на рис. 11.1. На этом рисунке изображены изотермы абсолютных (т.е. отнесенных к 1 м^2 поверхности, см. гл. 1) величин адсорбции *н*-пентана на непористых адсорбентах (молотом кварце и плавленых шариках кварцевого стекла) и на мезопористом силикагеле. Природа поверхности для всех трех адсорбентов одинакова. Видно, что в начальной области давлений все три изотермы совпадают, при более высоких давлениях совпадают только для непористых адсорбентов. Для силикагеля при $P/P_0 > 0{,}4$ наблюдается три существенных отличия.

Первое состоит в том, что в области средних и высоких P/P_0 величина адсорбции на пористом адсорбенте существенно больше, чем на непористых. Из рисунка видно и другое важное отличие: ветви адсорбции и десорбции примерно в той же области P/P_0 не совпадают, наблюдается гистерезис, получается так называемая гистерезисная петля. Наконец, третье отличие состоит в том, что для непористых адсорбентов адсорбция при приближении к P_0

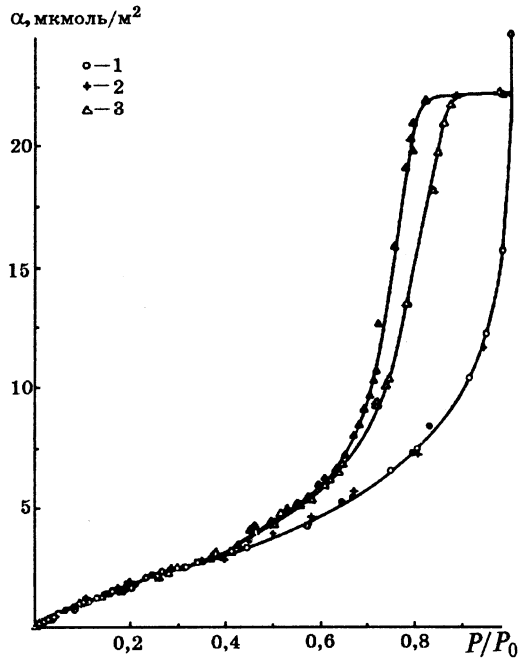


Рис. 11.1. Изотермы абсолютных величин адсорбции *н*-пентана на молотом кварце (1); шариках кварцевого стекла (2); мезопористом силикагеле (3). Черные точки — десорбция [1].

неограниченно возрастает, переходя в конце концов в объемную конденсацию пара в адсорбционной ампуле (при этом изотерма асимптотически приближается к прямой $P/P_0 = 1$), тогда как для пористого адсорбента, начиная с некоторого давления, рост адсорбции практически прекращается и изотерма подходит к прямой $P/P_0 = 1$ под некоторым конечным углом.

Эти же отличия четко видны и при намеренном превращении непористого тела в пористое путем прессования сажи [2], аэросила [3] и оксидов циркония и кремния [4]. На рис. 11.2 показаны изотермы адсорбции тетрахлорида углерода на исходном и спрессованном при 1000 МПа аэросиле. Как показано в гл. 9, аэросил является типичной корпускулярной, практически непористой системой, состоящей из рыхлоупакованных глобул*.

Адсорбционные и электронно-микроскопические измерения и применение глобулярной модели показали, что исходный аэросил

* Строго говоря, любая система контактирующих частиц является пористой [17]. Однако капиллярные явления в системе больших рыхлоупакованных частиц столь слабы, что о ней условно можно говорить как о непористой.

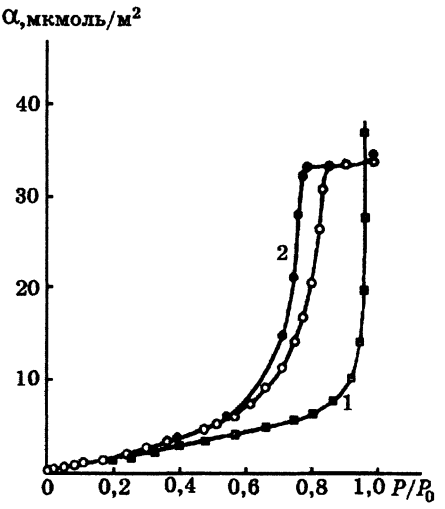


Рис. 11.2. Изотермы абсолютных величин адсорбции тетрахлорида углерода на исходном (1) и спрессованном (2) при 1000 МПа (10 000 атм) аэросиле [3].

имеет средний размер частиц 20 нм и среднее число касаний $n = 3$. Изотерма адсорбции тетрахлорида углерода на нем без гистерезиса и круто поднимается вверх при давлении, близком к P_0. После прессования величины адсорбции возрастают, изотерма сдвигается в область меньших давлений, на ней появляется гистерезисная петля и четко можно зафиксировать предельную величину адсорбции; среднее число касаний оказалось близким к 6. Все эти признаки говорят о том, что система из непористой превратилась в пористую.

Характер пористой структуры сильно влияет как на общую форму изотермы адсорбции, так и на форму гистерезисной петли. На рис. 11.3 показаны изотермы адсорбции паров воды на эталонном ряде силикагелей, состоящем из восьми образцов с различной пористой структурой [5]. Параметры этих образцов указаны в табл. 10.2 в предыдущей главе. Образец 1 является наиболее крупнопористым, образец 8 — самым тонкопористым. По мере увеличения размеров пор, т.е. при постепенном переходе от образца 8 к образцу 1 петля гистерезиса сдвигается вправо, приближаясь к оси $P/P_0 = 1$, ее ширина уменьшается, изменяется форма петли, предельная адсорбция возрастает. Этот рисунок показывает, как сильно текстурные характеристики влияют на форму изотерм адсорбции.

Таким образом, приведенные в этом разделе экспериментальные данные со всей очевидностью указывают на то, поглощение пара в пористых системах имеет свои характерные особенности и происходит по закономерностям, отличным от рассмотренных в гл. 4, 5 и 6 закономерностей простого адсорбционного, т.е. поверхностного поглощения пара.

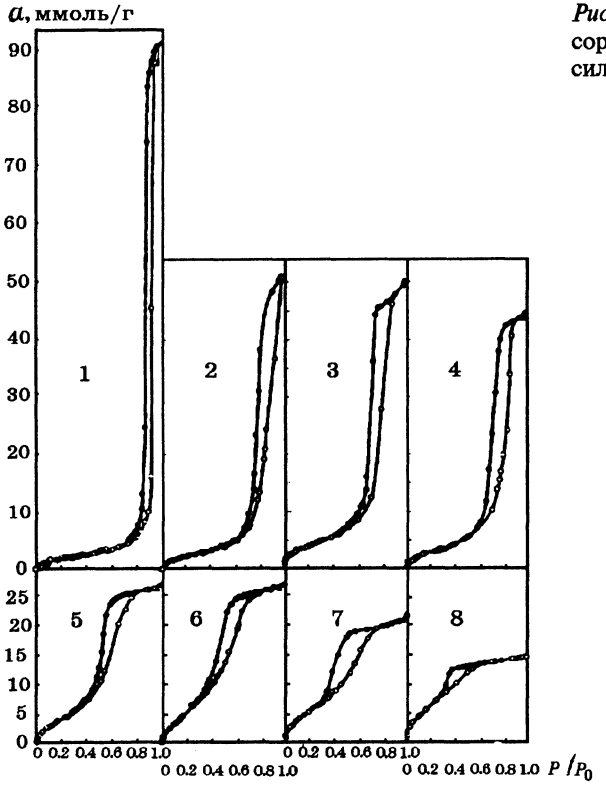


Рис. 11.3. Изотермы адсорбции паров воды на силикагелях эталонного ряда [5].

11.2. Классическая теория капиллярной конденсации

Указанные особенности объясняет теория капиллярной конденсации. Эта теория постулирует, что дополнительное поглощение пара пористыми телами происходит в порах адсорбента вследствие объемной конденсации на вогнутой поверхности твердого тела, покрытого адсорбционной пленкой.

В чем сущность этого явления? Известно, что давление насыщенного пара зависит от его природы и температуры и соответствующие величины можно найти в физико-химических справочниках. Они отвечают динамическому равновесию между жидкостью и паром, при котором число молекул испаряющейся жидкости равно числу молекул конденсирующегося пара. При этом подразумевается, что табличные значения относятся к плоской поверхности жидкости.

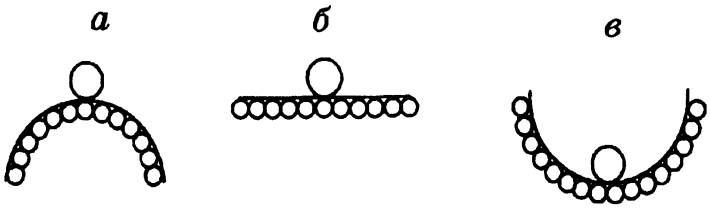


Рис. 11.4. Схема, объясняющая ван-дер-ваальсово дисперсионное взаимодействие пара с выпуклой (*а*), плоской (*б*) и вогнутой (*в*) поверхностью жидкости.

Как изменится давление насыщенного пара, если поверхность жидкости искривлена? Экспериментальные измерения показали, что над выпуклой поверхностью это давление больше, а над вогнутой меньше, чем над плоской поверхностью. Это легко объяснить смещением фазового равновесия жидкость — пар для поверхности, разной по знаку кривизны. Для молекулы пара, попавшей на выпуклую поверхность, ван-дер-ваальсово дисперсионное взаимодействие с молекулами жидкости меньше, а на вогнутую — больше, чем на плоской поверхности из-за более коротких расстояний между ними во втором случае (рис. 11.4).

Это означает, что в первом случае молекула пара удерживается слабее, а во втором — прочнее, чем на плоскости, что, соответственно, сдвигает равновесие в сторону большего или меньшего давления насыщенного пара.

Количественно зависимость упругости насыщенного пара от кривизны сферической поверхности впервые была рассмотрена Кельвиным (Томсоном) [7]. Его уравнение

$$\ln(P/P_0) = \pm \frac{2\sigma V_m}{rRT} \qquad (11.1)$$

связывает давление насыщенного пара P над выпуклым (знак плюс) или вогнутым (знак минус) сферическим мениском радиуса r с давлением насыщенного пара P_0 над плоской поверхностью жидкости, имеющей молярный объем V_m и поверхностное натяжение σ. T — абсолютная температура, R — газовая постоянная. Потенцируя, получаем

$$P/P_0 = e^{\pm \frac{2\sigma V_m}{rRT}}. \qquad (11.2)$$

Только при нулевой степени ($r = \infty$, что соответствует плоской поверхности) $P = P_0$. При конечных значениях r показатель степени больше нуля и P больше или меньше P_0. Для выпуклой поверхности

$$P/P_0 = e^{\frac{2\sigma V_m}{rRT}} \tag{11.3}$$

любое, отличное от $r = \infty$ значение радиуса сферы приводит к положительному конечному значению степени и правая часть уравнения (11.3) в этом случае больше единицы, т.е. $P > P_0$ и тем больше, чем меньше r.

Для вогнутой поверхности

$$P/P_0 = \frac{1}{e^{\frac{2\sigma V_m}{rRT}}}, \tag{11.4}$$

при тех же значениях r знаменатель больше единицы, т.е. $P < P_0$ и тем меньше, чем меньше r.

Таким образом, уравнения (11.1)—(11.4) показывают, что конденсация пара на выпуклом сферическом мениске начинается при большем, а на вогнутом — при меньшем давлении, чем на плоской поверхности.

11.3. Капиллярная конденсация в реальных системах

Какое практическое значение имеет зависимость упругости насыщенного пара от кривизны поверхности? Допустим, в дождевых облаках упругость водяного пара такова, что она соответствует давлению насыщенного пара над плоской поверхностью. Тогда в чистой атмосфере дождь выпадать не будет, так как для образования зародышей конденсации необходимы очень большие пересыщения, тем более что над маленькими каплями давление насыщенного пара велико. Однако загрязнение атмосферы частицами земной или метеоритной пыли в сочетании с адсорбцией воды на них приводит к появлению таких больших ядер конденсации (кривизна которых очень мала), что конденсация и выпадение дождя может происходить при значительно меньших давлениях. Выпадение дождя может быть искусственно спровоцировано внесением в облака аэрозольных частиц с самолетов или с помощью орудий.

Для пористых и дисперсных систем особенно важное значение имеет, наоборот, снижение упругости насыщенного пара. Если поры в твердом теле имеют вогнутую поверхность (как в губчатых системах), то жидкоподобная адсорбционная пленка на ней также будет вогнутой. Условимся считать кривизну этой вогнутой пленки положительной. Давление пара над ней станет насыщенным еще до того, как оно примет значение P_0. Чем больше кривизна этой пленки, тем раньше пар будет насыщенным и тем раньше начнется его конденсация в порах твердого тела. Но кривизна пленки зависит от кривизны поверхности пор, т.е. от их размера. Это означает, что в тонкопористых системах капиллярная конденсация начнется раньше, чем в крупнопористых. Это качественное заключение может обрести количественную трактовку на основе использования уравнения Кельвина (11.4), связывающего упругость насыщенного пара с радиусом кривизны сферического мениска. Начало конденсации пара, отмеченное на изотерме адсорбции как превышение количества поглощенного пара по сравнению с непористым адсорбентом, будет отвечать наличию в адсорбенте пор определенного размера. Использование конденсации пара в пористых телах для характеристики размеров пор в них будет подробнее рассматриваться в гл. 12.

Таким образом, в пористых телах поглощение пара происходит по двум принципиально различным механизмам. Во-первых, это адсорбция пара на поверхности, во-вторых, объемная его конденсация в порах. Имеется также и третий механизм, присущий только микропористым системам — это объемное адсорбционное заполнение микропор. Этот механизм будет рассмотрен в гл. 13.

Как видим, термин "капиллярная конденсация" связан с объемной конденсацией пара в капиллярах пористого тела, хотя в более общей трактовке он отражает зависимость равновесия для гетерогенной системы жидкость—пар от кривизны поверхности, имеющей не только положительный знак (вогнутая поверхность), но также и отрицательный (выпуклая поверхность).

Особенно наглядно явление капиллярной конденсации можно видеть на примере губчатых структур с положительной кривизной поверхности пор. Как видно из гл. 9, большинство систем имеет корпускулярную структуру. В них поверхность частиц и, следовательно, адсорбционной пленки на них имеет отрицательную или нулевую кривизну. Казалось бы, в таких системах не может происходить капиллярная конденсация при меньших, чем P_0 давлениях. Однако в них решающее значение имеют области контакта частиц, в которых капиллярная конденсация все же инициируется. Подробнее капиллярная конденсация в таких системах будет рассмотрена далее.

11.4. Характеристика кривизны различных поверхностей

Выше мы рассмотрели классическую теорию капиллярной конденсации, развитую для сферических поверхностей. Реальные дисперсные системы имеют поверхность самой различной формы. Поэтому должно быть дано общее описание этого явления для любых поверхностей.

Как известно, кривизной линии K в данной точке называется величина, обратная радиусу кривизны r в этой точке:

$$K = \frac{1}{r}. \tag{11.5}$$

Из двух кривых линий большую кривизну имеет та, которая имеет меньший радиус.

Кривизна поверхности любой формы в данной ее точке характеризуется двумя так называемыми главными радиусами кривизны. Если рассечь эту поверхность двумя взаимно перпендикулярными плоскостями, то пересечение этих плоскостей с поверхностью даст две кривые линии. В точке пересечения этих линий каждая кривая имеет свое значение радиуса кривизны, а кривизна поверхности K в этой точке численно равна среднему арифметическому кривизны каждой линии K_1 и K_2:

$$K = \frac{1}{2}(K_1 + K_2) \tag{11.6}$$

или

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right), \tag{11.7}$$

где r_1 и r_2 — главные радиусы кривизны линий в их точке пересечения.

В общем случае кривая поверхность может иметь свое собственное значение кривизны в каждой точке. В частных случаях сферической или цилиндрической поверхности кривизна в каждой точке одинакова, но различается по значению для этих двух поверхностей.

Кривизна сферы в любой ее точке

$$K_{сф} = \frac{1}{r} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{r_{сф}} + \frac{1}{r_{сф}}\right) = \frac{1}{r_{сф}}; \quad r = r_{сф}, \tag{11.8}$$

т.е. радиус кривизны сферы равен ее геометрическому радиусу.

Кривизна цилиндрической поверхности

$$K_{\text{ц}} = \frac{1}{r} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{r_{\text{ц}}} + \frac{1}{\infty}\right) = \frac{1}{2r_{\text{ц}}}; \quad r = 2r_{\text{ц}}, \tag{11.9}$$

т.е. радиус кривизны цилиндра равен его удвоенному геометрическому радиусу, а кривизна цилиндрической поверхности равна половине кривизны сферы такого же радиуса ($K_{\text{ц}} = K_{\text{сф}}/2$).

Для седлообразной поверхности главные радиусы кривизны имеют противоположные знаки, поскольку центры для этих радиусов находятся по разные стороны от касательной плоскости в любой точке поверхности. Если представить себе обыкновенное конское седло, то плоскости, рассекающие его вдоль, дают кривые с положительными радиусами кривизны, центры которых находятся над седлом, а перпендикулярные плоскости (поперек седла) дают кривые с отрицательными радиусами кривизны, центры которых находятся под седлом. Кривизна в любой точке

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right). \tag{11.10}$$

Седлообразная поверхность может иметь равную, или наоборот, различную кривизну в любой точке. Будет ли поверхность седла вогнутой или выпуклой зависит от соотношения радиусов кривизны r_1 и r_2.

11.5. Обобщенное уравнение Кельвина

Чтобы получить обобщенное уравнение Кельвина, будем считать величину $1/r$ в уравнении (11.1) кривизной любой по форме поверхности. Тогда

$$\ln(P/P_0) = \pm\frac{1}{r}\cdot\frac{2\sigma V_m}{RT} = \pm\frac{1}{2}\cdot\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)\cdot\frac{2\sigma V_m}{RT} = \pm\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)\cdot\frac{\sigma V_m}{RT}. \tag{11.11}$$

Для капиллярной конденсации на вогнутой поверхности в этом уравнении нужно брать знак минус. Главные радиусы кривизны r_1 и r_2 могут иметь одинаковый или различный (как для седловидной поверхности) знак. Уравнение (11.11) описывает капиллярную конденсацию на вогнутых поверхностях любой формы. Например, для цилиндрической поверхности, согласно уравнению (11.9),

$$\ln\left(P/P_0\right) = -\frac{\sigma V_m}{rRT}, \qquad (11.12)$$

т.е. вместо коэффициента 2 в уравнении (11.1) для сферической поверхности это уравнение имеет коэффициент, равный единице.

11.6. Причина капиллярно-конденсационного гистерезиса

Ответив на первый поставленный в начале главы вопрос о причине дополнительного поглощения пара в пористых телах, обратимся теперь ко второй их особенности — наличию на изотермах адсорбции гистерезиса. Явление гистерезиса состоит в том, что в средней области относительных давлений изотерма адсорбции не совпадает с изотермой десорбции, в результате получается гистерезисная петля.

Не касаясь здесь ранних теорий гистерезисных явлений (общая их теория рассмотрена в [8]), отметим, что в настоящее время существуют две признанные теории капиллярно-конденсационного гистерезиса. Одна из них [9] объясняет его образованием при адсорбции и десорбции двух разных по форме менисков с различной кривизной поверхности. Другая [10] связывает гистерезис с образованием при адсорбции и десорбции мениска одинаковой формы, но разной кривизны в разных частях поры. Ниже будет показано, что эти две теории не являются альтернативными, оба механизма имеют место в разных пористых системах или в разных их частях. Кроме того, гистерезис на изотермах может появиться, если в прямом и обратном процессах разные механизмы сорбции, как, например, в щелевидных порах (см. разд. 11.7.2).

11.6.1. Теория Коэна

При повышении давления пара на пористом адсорбенте идут процессы адсорбции и капиллярной конденсации, при уменьшении давления пара — процессы десорбции и испарения капиллярного конденсата. Поскольку физическая адсорбция обратима, то за гистерезис на изотермах сорбции ответственна капиллярная конденсация.

Коэн [9] объяснил причину гистерезиса следующим образом. Он рассмотрел сорбцию пара в модели одиночной цилиндрической поры двух видов — закрытой с одного конца (пробиркообразная пора) и открытой с обоих концов (полая трубка).

При постепенном повышении давления пара толщина адсорбционной пленки на стенках пробиркообразной поры увеличивается. Вогнутая поверхность пленки имеет два радиуса кривизны: на дне поры радиус r_1, равный геометрическому радиусу $r_{сф} = r_ц$ сферической поверхности пленки (рис. 11.5) и на ее стенках, радиус r_2, равный удвоенному геометрическому радиусу $2r_ц$ цилиндрической поверхности пленки (см. разд. 11.4):

$$r_1 = r_{сф} = r_ц;\ r_2 = 2r_{сф} = 2r_ц. \qquad (11.13)$$

На начальной стадии сорбции давление пара таково, что он не является насыщенным по отношению к сферической, а тем более цилиндрической поверхности адсорбционной пленки и капиллярная конденсация не имеет места. По уравнению (11.1) между относительным давлением пара P/P_0 и радиусом кривизны сферического мениска r для данного адсорбтива и данной температуры существует функциональная зависимость. Только тогда, когда P/P_0

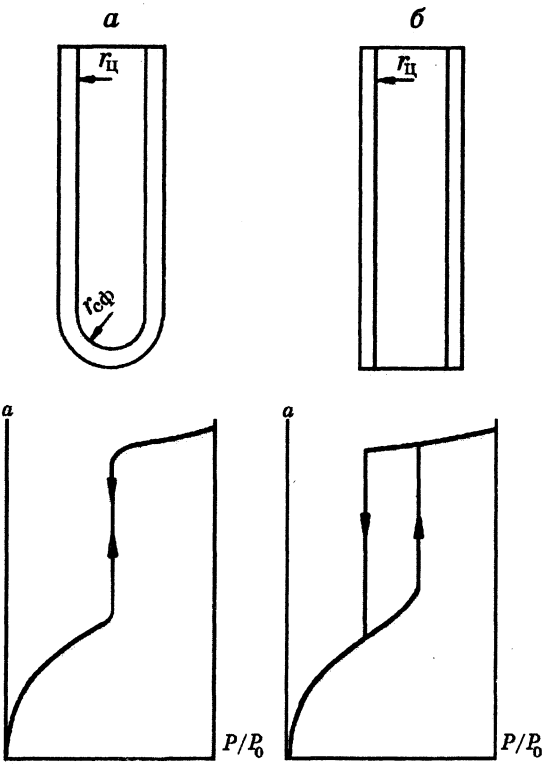


Рис. 11.5. Схема, показывающая сорбцию пара в закрытой с одного конца (*а*) и открытой (*б*) цилиндрических порах.
Внизу — соответствующие изотермы сорбции.

достигнет значения, соответствующего радиусу кривизны сферической поверхности адсорбционной пленки на дне поры, пар станет насыщенным по отношению к этой поверхности (но он не является насыщенным по отношению к поверхности цилиндрической пленки) и в поре начнется капиллярная конденсация. Прибавление конденсата на дне поры вызовет уменьшение радиуса кривизны поверхности сорбированной фазы и по отношению к достигнутому давлению пара система станет нестабильной (уменьшившийся радиус кривизны соответствует уже пройденным этапам постепенного повышения давления пара), что вызовет спонтанное заполнение всей поры. В результате у открытого конца поры образуется сферический мениск той же кривизны, что и в начале спонтанного процесса. При дальнейшем повышении давления пара его кривизна будет уменьшаться вплоть до образования плоской поверхности конденсата при $P = P_0$.

При снижении давления пара (десорбция) вновь образуется сферический мениск и в обратном порядке пройдет весь процесс испарения, в том числе спонтанного опорожнения поры, а также уменьшения толщины адсорбционной пленки. Обратный процесс будет полностью соответствовать прямому, поэтому для такой модели цилиндрической поры гистерезис на изотерме будет отсутствовать.

Процесс сорбции в открытой цилиндрической поре отличается от описанного тем, что в ней может образовываться только цилиндрический мениск в виде поверхности адсорбционной пленки на стенках поры. Радиус кривизны этого мениска (уравнение (11.13)) вдвое больше, чем на дне закрытой поры, поэтому капиллярная конденсация начнется в соответствии с уравнением Кельвина (11.12) при большем относительном давлении. Как только будет достигнуто это давление, пора спонтанно заполняется конденсатом. Однако испарение конденсата будет происходить точно так же, как в закрытой поре, т.е. со сферического мениска в устье поры. Поскольку заполнение поры происходит при давлении, соответствующем цилиндрическому, а испарение — сферическому мениску, изотерма адсорбции будет иметь гистерезис (рис. 11.5, *б*).

Таким образом, рассмотрение процесса сорбции в двух моделях цилиндрических пор показывает, что капиллярная конденсация может происходить как с гистерезисом на изотермах, так и без гистерезиса, в зависимости от формы пор. Другие примеры будут приведены в следующих разделах.

11.6.2. Теория Мак-Бэна

Мак-Бэн [10], а затем Баррер и сотр. [11] рассмотрели капиллярную конденсацию в модели бутылкообразных пор. Эти поры представляют собой комбинацию сферической полости и цилиндрического горла. Процесс капиллярной конденсации в них может происходить различным образом в зависимости от соотношения размеров полости $r_п$ и горла $r_г$. При этом нужно учитывать, конечно, уменьшение этих размеров до величин $r'_п$ и $r'_г$ за счет толщины адсорбционной пленки; в дальнейшем анализе мы обратимся именно к этим величинам. Поскольку кривизна сферы и цилиндра одинакового размера различается вдвое, рассмотрим три случая капиллярной конденсации в этой модели: $r'_г = \frac{1}{2} r'_п$, $r'_г > \frac{1}{2} r'_п$ и $r'_г < \frac{1}{2} r'_п$.

I. $r'_г = \frac{1}{2} r'_п$ **(рис. 11.6, *а*). Пора равной кривизны.** Кривизна поверхности адсорбционной пленки в горле и полости одинакова, поэтому капиллярная конденсация при достижении определенного давления начинается одновременно в обеих частях поры и, в соответствии с рассмотрением в разд. 11.6.1, тотчас переходит в спонтанное заполнение всей поры (вертикальный подъем изотермы при этом давлении). При десорбции в горле поры образуется сферический мениск. Когда его радиус при постепенном уменьшении давления станет равным радиусу $r'_г$, произойдет спонтанное опорожнение горла и полости поры, поскольку сферический мениск в полости поры является уже нестабильным по отношению к достигнутому давлению пара. Поэтому десорбционная ветвь гистерезиса также будет вертикальной. Причина сорбционного гистерезиса состоит в том, что капиллярная конденсация происходит на сферическом мениске в полости (и цилиндрическом мениске в горле) меньшей кривизны, чем капиллярное испарение со сферического мениска в горле поры, что соответствует тому, что конденсация происходит при большем давлении, чем испарение.

II. $r'_г > \frac{1}{2} r'_п$ **(рис. 11.6, *б*). Широкогорлая пора.** Кривизна сферической поверхности адсорбционной пленки в полости больше, чем цилиндрической поверхности в горле, поэтому капиллярная конденсация при достижении определенного давления начинается в полости поры и тотчас переходит в спонтанное заполнение всей поры, поскольку сферический мениск в горле поры является нестабильным по отношению к достигнутому давлению пара. Образующийся при десорбции сферический мениск в горле поры имеет бóльшую кривизну, чем в полости поры, это является причиной

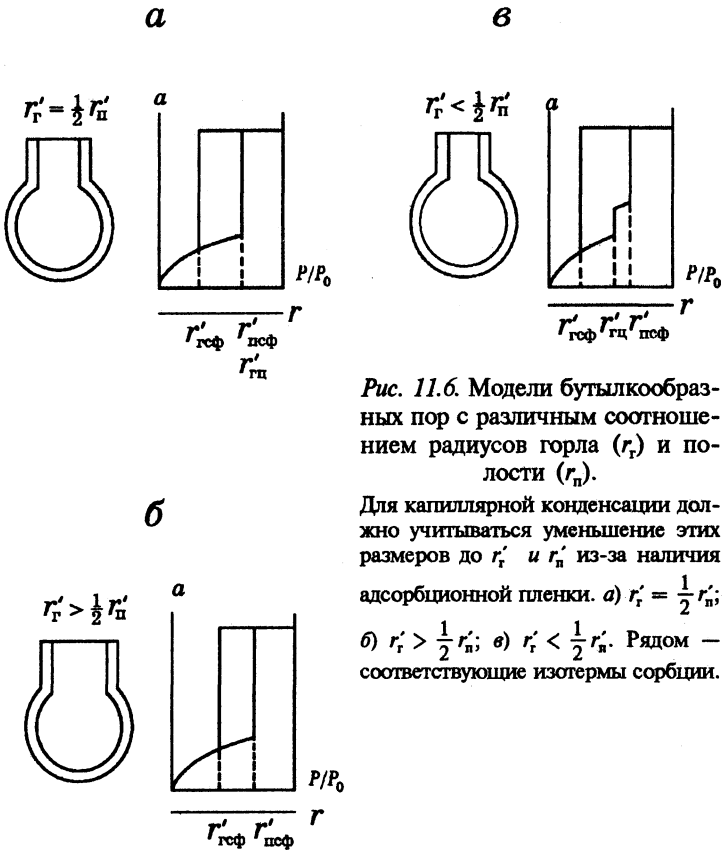


Рис. 11.6. Модели бутылкообразных пор с различным соотношением радиусов горла ($r_г$) и полости ($r_п$).

Для капиллярной конденсации должно учитываться уменьшение этих размеров до $r'_г$ *и* $r'_п$ из-за наличия адсорбционной пленки. *а*) $r'_г = \frac{1}{2} r'_п$; *б*) $r'_г > \frac{1}{2} r'_п$; *в*) $r'_г < \frac{1}{2} r'_п$. Рядом — соответствующие изотермы сорбции.

гистерезиса и спонтанного испарения конденсата из полости. Рассматриваемая модель является примером того, как гистерезис, в отличие от модели открытой цилиндрической поры, образуется при одинаковой (сферической) форме мениска в прямом и обратном процессах.

III. $r'_г < \frac{1}{2} r'_п$ **(рис. 11.6, *в*). Узкогорлая пора.** Кривизна цилиндрической поверхности адсорбционной пленки в горле больше, чем сферической поверхности в полости, поэтому капиллярная конденсация при достижении определенного давления начинается в горле поры и переходит затем в его спонтанное заполнение; торцы жидкостной пробки в горле имеют сферическую форму с кривизной, соответствующей давлению, при котором произошло заполнение горла. Дальнейшее течение процесса можно представить следующим

образом. При повышении давления пара, в результате его конденсации на внешней поверхности жидкостной пробки, возникает разность кривизны поверхности на обоих ее торцах. Жидкость в ней окажется в нестабильном состоянии. Переход к стабильному состоянию приведет к уменьшению кривизны поверхности внутреннего торца пробки. Тогда пар внутри полости перестанет быть насыщенным по отношению к этой поверхности, произойдет испарение жидкости с этого торца и соответствующее увеличение давления пара внутри полости, что приведет к его адсорбции на стенках поры, т.е. к увеличению толщины адсорбционной пленки и соответствующему увеличению кривизны ее поверхности. Эти процессы конденсации, испарения, адсорбции будут многократно повторяться до тех пор, пока кривизна поверхности адсорбционной пленки внутри полости не достигнет критического значения, соответствующего началу капиллярной конденсации пара при достигнутом его давлении и спонтанному заполнению полости конденсатом.

При десорбции спонтанное испарение из горла поры, а вместе с ним и из полости поры произойдет, когда давление пара достигнет величины, соответствующей по уравнению Кельвина кривизне сферического мениска в горле поры.

11.7. Капиллярная конденсация в других моделях пор

Баррер и сотр. [11], Радушкевич [12], де Бур [13], Карнаухов и Киселев [16] рассмотрели капиллярную конденсацию в различных моделях элементарных пор и выделили два типа конденсации в порах — обратимую и необратимую.

11.7.1. Обратимая конденсация без гистерезиса на изотермах

В разд. 11.6.1 показано, что капиллярная конденсация в модели пробиркообразной поры является обратимой в отношении изменения давления, т.е. изотерма адсорбции для такой модели не имеет гистерезиса. В [11] и [12] рассмотрены другие модели (рис. 11.7). В конусной поре сферический мениск образуется на адсорбционной пленке уже при малом относительном давлении (о минимальном давлении для капиллярной конденсации см. разд. 11.10.1). В отличие от пробиркообразной поры процесс капиллярной конденсации не является спонтанным, так как по мере удаления от вершины конуса кривизна сферического мениска уменьшается и капиллярная конденсация происходит при все увеличивающемся давлении пара. Со-

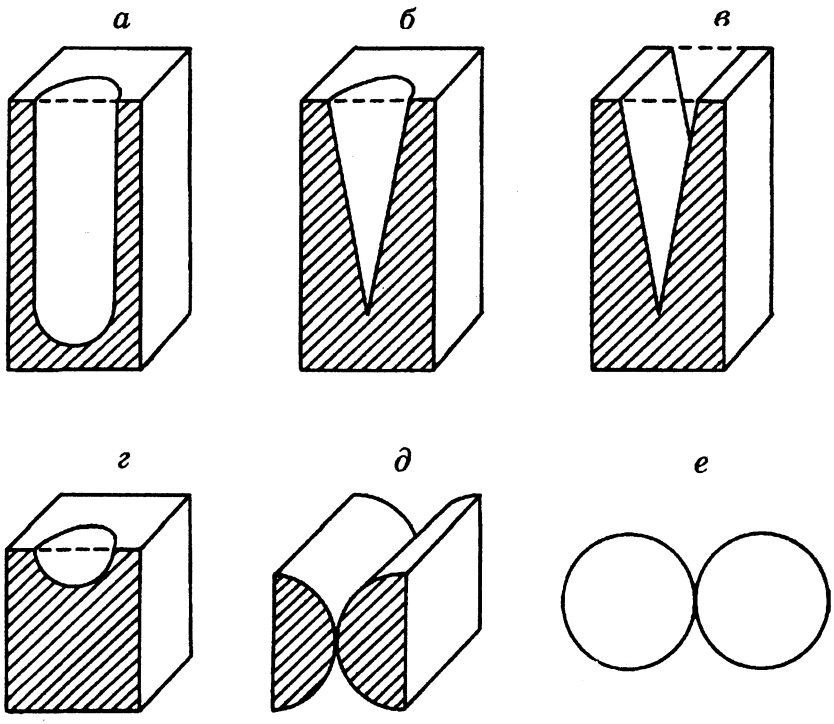


Рис. 11.7. Модели элементарных пор, в которых происходит обратимая капиллярная конденсация.

Поры: *а*) пробиркообразная; *б*) конусная; *в*) клиновидная; *г*) полусферическая; *д*) клиновидная вблизи линии контакта круглых стержней; *е*) кольцевая вблизи точки контакта шаров.

вершенно так же идет капиллярная конденсация в полусферической поре. Ее начало по сравнению с конусной порой может сдвинуться в область бóльших относительных давлений, так как минимальный радиус кривизны сферического мениска зависит от радиуса полусферической чашки и толщины адсорбционной пленки. Аналогично идет капиллярная конденсация в клиновидной поре, только вместо сферического мениска в ней образуется полуцилиндрический мениск с постепенно увеличивающимся радиусом. Такой же мениск образуется вблизи линии контакта круглых стержней.

Своеобразные особенности имеет капиллярная конденсация в кольцевой поре вблизи точки контакта шаров. В этом случае образуется седловидный мениск с двумя радиусами кривизны противоположного знака (рис. 11.8). Положительный радиус r_1 принадлежит

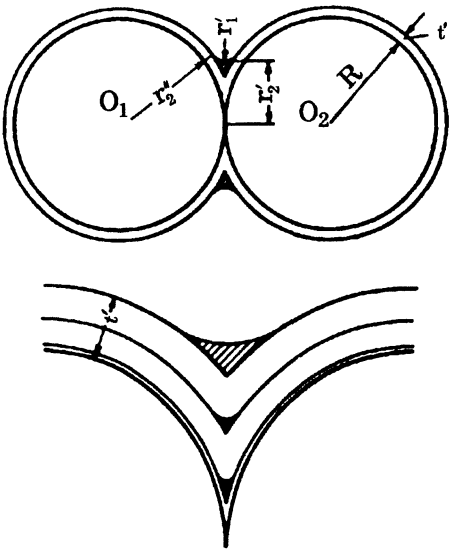


Рис. 11.8. Кольцевая пора вблизи точки контакта шаров и капиллярный конденсат в ней. Внизу — схема последовательного увеличения толщины адсорбционной пленки t'. Заштрихованная часть сечения — капиллярный конденсат [2].

вогнутой кривой, полученной сечением мениска плоскостью, проходящей через центры O_1O_2 двух контактирующих шаров. Отрицательный радиус r_2 принадлежит выпуклым кривым, полученным сечением мениска перпендикулярными к плоскости рисунка плоскостями. В последнем случае множественное число употреблено потому, что секущие плоскости могут проходить через разные точки сечения мениска, давая при этом выпуклые кривые разного радиуса кривизны от минимального r_2' (для нижней точки мениска) до максимального $r_2'' = R + t'$ (для точки касания мениска с адсорбционной пленкой). Анализ Радушкевича [12] показал, что седловидный мениск вблизи точки контакта шаров при любом их размере имеет положительную кривизну, следовательно, в этой области возможна капиллярная конденсация. Она имеет обратимый характер, так как при испарении форма мениска остается прежней. Наибольшую кривизну седловидный мениск имеет вблизи точки контакта шаров. По мере удаления от этой точки кривизна уменьшается и капиллярная конденсация может продолжаться лишь при соответствующем увеличении давления пара. Когда угол φ на рис. 11.9 достигает значения 55°40′, отрицательная кривизна полностью компенсирует положительную и мениск жидкости будет иметь нулевую кривизну. Это означает, что дальнейшая капиллярная конденсация в такой кольцевой поре прекращается. Наличие адсорбционной пленки несколько изменяет значение этого угла [17].

Мениск капиллярного конденсата в кольцевой поре может быть образован вращением некоторой кривой вокруг оси, соединяющей центры касающихся шаров. В качестве простого варианта можно допустить, что эта кривая имеет форму дуги окружности, касающейся

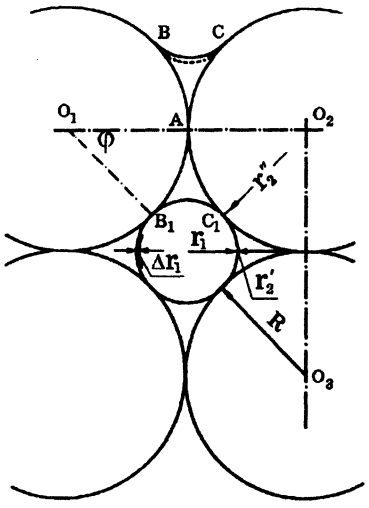


Рис. 11.9. Схематическое изображение горла поры и сечения капиллярного конденсата в нем в упаковке шаров с координационным числом $n = 6$.

Показан момент слияния седловидных менисков в кольцевых порах. Профиль мениска капиллярного конденсата для простоты изображен в виде дуги окружности (сплошная линия). Для сравнения в верхней части рисунка пунктиром показан профиль трохоидного мениска [17].

поверхности адсорбционной пленки [13—16]. Однако кривизна разных точек поверхности тороида (геометрического тела, образованного вращением дуги окружности) различна, что находится в противоречии с условием постоянства свободной энергии в любой точке равновесного мениска, т.е. не соответствует физическому смыслу конденсации на поверхности равной кривизны*. Радушкевич [12] показал, что условию равной кривизны отвечает мениск, образованный вращением кривой трохоиды. Точные расчеты объема капиллярного конденсата, ограниченного таким мениском, приводят к величинам, отличающимся от приближенных расчетов на несколько процентов, поэтому использование простых методов теоретического расчета капиллярной конденсации вполне допустимо во многих случаях.

11.7.2. Необратимая капиллярная конденсация с гистерезисом на изотермах

На рис. 11.10 изображены модели пор, в которых происходит необратимая капиллярная конденсация. В разд. 11.6 показано, что капиллярная конденсация, сопровождаемая гистерезисом, присуща моделям открытых цилиндрических и бутылкообразных пор. Весьма своеобразна капиллярная конденсация в модели щелевидных пор и в различных упаковках глобул.

В щелевидных порах с параллельными стенками поверхность адсорбционной пленки является плоской, т.е. имеет нулевую кривизну и, следовательно, капиллярная конденсация в них не долж-

* Эти соображения относятся к модели, в которой игнорируется влияние силового поля твердого тела (см. разд. 11.10.2).

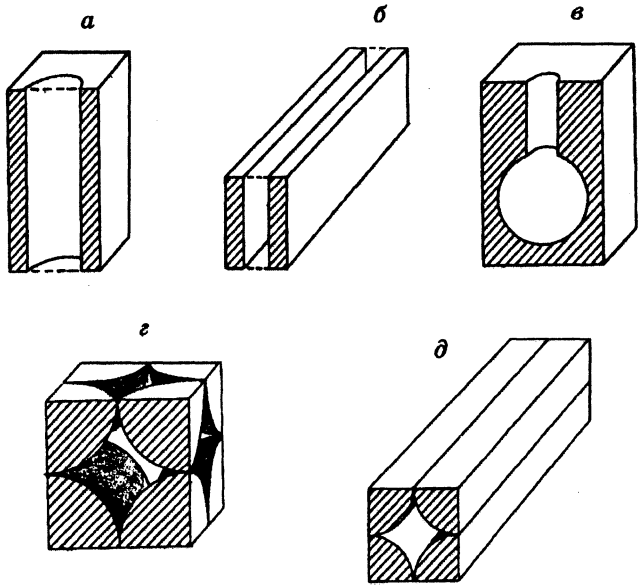


Рис. 11.10. Модели элементарных пор, в которых происходит необратимая капиллярная конденсация.

Поры: а) открытая цилиндрическая; б) щелевидная с плоскопараллельными стенками; в) бутылкообразная; г) между глобулами в простой кубической упаковке; д) между параллельно уложенными круглыми стержнями.

на происходить. По мере увеличения давления пара толщина адсорбционной пленки на плоской поверхности возрастает до тех пор, пока адсорбционные слои на противоположных стенках не сомкнутся. Когда это произойдет, поры окажутся заполненными в чисто адсорбционном процессе.

При десорбции у краев щелевидной поры образуется мениск цилиндрической формы и испарение адсорбата будет происходить в соответствии с формулой (11.12). Поскольку прямой (полимолекулярная адсорбция) и обратный (капиллярное испарение) процессы идут по различным закономерностям, на изотермах для таких систем наблюдается гистерезис. По-видимому, в реальных системах стенки щелевидных пор во многих случаях не строго параллельны. Для таких систем на заключительных стадиях полимолекулярной адсорбции адсорбционные пленки могут сомкнуться в наиболее узком месте и образовать клиновидную пору, что обеспечит

некоторый вклад капиллярного конденсата в общую сорбцию и сделает изотерму более крутой, чем для плоскопараллельной поры того же размера, что приведет к некоторому сужению гистерезиса.

Капиллярная конденсация в различных правильных упаковках шаров была приблизительно рассчитана Карнауховым, Киселевым и Аристовым [2, 15—17]. Они показали, что капиллярная конденсация развивается не только в ограниченном объеме кольцевых пор вблизи точек контакта глобул (обратимый процесс), но и во всем остальном межглобулярном пространстве. Промежуточным этапом, позволившим им отработать методику расчета, было рассмотрение капиллярной конденсации в отсутствие полимолекулярной пленки [16, 17]. Было показано (см. рис. 11.9), что в упаковках с координационным числом $n = 6$, 8 и 12 еще до достижения нулевой кривизны седловидные мениски сливаются друг с другом в горле поры и наступает новый, необратимый этап конденсации (в упаковках с $n = 3$ и 4 мениски приобретают нулевую кривизну до слияния). После смыкания менисков прибавление слоя жидкости Δr_1, соответствующее увеличению относительного давления на $\Delta(P/P_0)$, приводит к увеличению кривизны седловидного мениска, т.е. к нестабильному состоянию в отношении давления пара, что вызывает спонтанное заполнение горл пор, т.е. образование в них пробок жидкого конденсата. Соответствующие достигнутому значению P/P_0 сферические мениски торцов пробок имеют для большинства упаковок кривизну бóльшую, чем та, которая требуется для заполнения всей полости поры, т.е. снова возникает нестабильное состояние. Поэтому

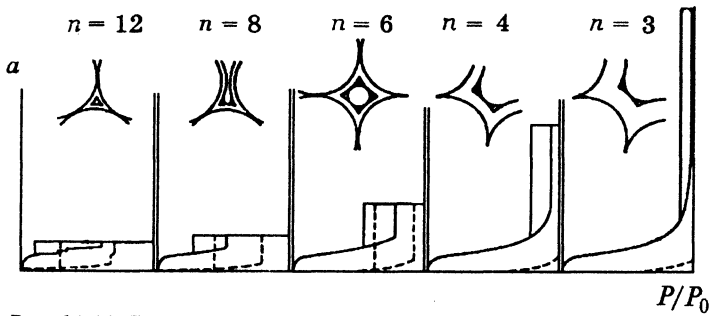


Рис. 11.11. Разрезы горла пор для разных упаковок сферических частиц кремнезема радиусом 5 нм в момент слияния седловидных менисков (вверху).

Толщина адсорбционной пленки при слиянии менисков изображена в соответствующем масштабе. Внизу — рассчитанные изотермы сорбции азота. Штриховые линии — изотермы капиллярной конденсации без полимолекулярной адсорбции [17].

скачкообразное заполнение горл пор сразу же распространяется на всю полость поры, которая заполняется целиком. Исключение составляет лишь октаэдрическая пора в упаковке с $n = 12$, для которой, подобно узкогорлой бутылкообразной поре, требуется некоторое дальнейшее повышение давления пара. Однако в реальных системах, по-видимому, отсутствуют участки с наиплотнейшей упаковкой, приводящей к поре, близкой по форме к октаэдрической.

Образование полимолекулярной пленки существенно сокращает размеры пор в глобулярных системах [2, 17] и делает возможным их капиллярно-конденсационное заполнение даже для рыхлых упаковок $n = 3$ и 4 (рис. 11.11).

При десорбции в горлах пор образуется мениск, который грубо можно представить как сферический. Когда его радиус достигнет значения вписанной в горло поры окружности (с учетом уменьшения его размеров на толщину адсорбционной пленки), происходит спонтанное опорожнение всей поры. Так как кривизна седловидных менисков в момент их слияния меньше кривизны сферического мениска, вписанного в горло поры, оба соответствующих давления пара различаются между собой и изотермы сорбции имеют гистерезис (см. рис. 11.11).

Мы дали здесь подробное изложение теории капиллярной конденсации в глобулярных системах ввиду своеобразия этого процесса, а также из-за широкой распространенности пористых систем с

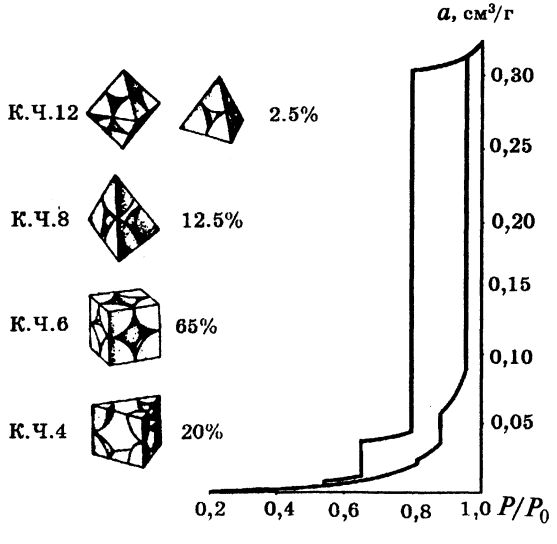


Рис. 11.12. Изотерма капиллярной конденсации азота, теоретически вычисленная для набора элементарных пор, взятых в указанном на рисунке соотношении.

близкой структурой. Конечно, реальные системы значительно отличаются от рассмотренных моделей правильных упаковок шаров из-за различий в размерах глобул и беспорядочности их упаковок. Однако принципиальные положения теории сохраняются и для таких систем. На рис. 11.12 в качестве некоторого приближения к реальным системам показаны результаты расчета капиллярно-конденсационного гистерезиса для набора разных упаковок с указанным на рисунке соотношением.

11.8. Типы гистерезисных петель

Де Бур отметил, что форма гистерезисных петель значительно различается для разных пористых адсорбентов [13]. Им сделана попытка классифицировать форму гистерезиса и связать ее с формой пор. Классификация де Бура была слегка изменена в рекомендациях ИЮПАК и в таком виде дается ниже. На рис. 11.13 приведены типы гистерезисных петель по этой классификации. Тип H1 характерен, например, для крупнопористых и среднепористых силикагелей (рис. 11.3, изотермы для образцов 1—6), саж и других глобулярных адсорбентов. Гистерезисные петли для образцов 7 и 8 на этом рисунке ближе подходят к типу H2. Ярко выражен тип H2 для некоторых пористых стекол (рис. 11.14) — типично губчатых структур.

Однако другие две изотермы адсорбции этанола на двух других образцах пористого стекла (рис. 11.15) дают примеры гистерезисных петель типа как H1, так и H2. Таким образом, и для глобулярных, и для губчатых структур наблюдаются оба эти типа, что наводит на мысль, что в этих случаях главным фактором, определяющим форму гистерезиса, является не форма пор, а соотношение размеров горл и полостей, а также однородность этих размеров. Действительно, для силикагелей № 1—6 и для пористого стекла № 2 (см. рис. 11.15) горла пор лишь ненамного меньше размеров полостей и при их сравнительно однородных размерах неширокие петли

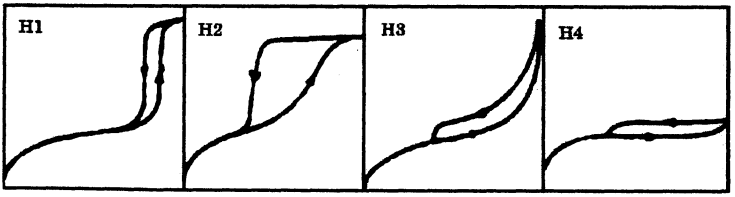


Рис. 11.13. Классификация ИЮПАК гистерезисных петель.

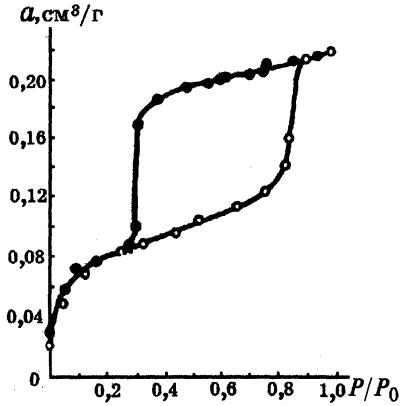


Рис. 11.14. Изотерма адсорбции паров воды на одном из образцов пористого стекла с резко выраженной бутылкообразной формой пор [18].

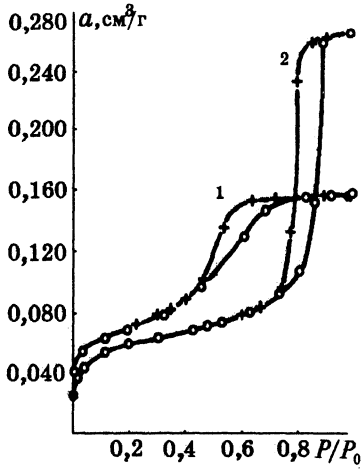


Рис. 11.15. Изотермы адсорбции паров этанола на образцах пористого стекла № 1 и 2 [19].

поднимаются очень круто. Для силикагелей № 7 и 8 упаковка глобул значительно плотнее, что приводит к большой разнице в размерах горл и полостей [15, 16]. Особенно велика эта разница в случае пористого стекла, изотерма для которого изображена на рис. 11.14. Для некоторых углей хлорцинковой активации, имеющих своеобразную морфологию, также получены петли типа H2.

Зато тип H3, как считают многие исследователи [46], более тесно связан с формой пор. Он наблюдается для очень многих активных углей пароводяной активации и для модифицированного монтмориллонита с раздвинутыми слоями (рис. 11.16 и 11.17, *а*). В обоих случаях поры имели щелевидную форму с почти плоскопараллельными стенками.

Тип H4 гистерезиса, по-видимому, отражает комбинацию микропор и мезопор, встречающуюся в некоторых типах активированных углей (рис. 11.17, *б*).

Типы H3 и H4 гистерезиса заслуживают более подробного обсуждения. Эти типы имеют характерную особенность, отличающую их от других, состоящую в том, что ширина петли, измеренная как разность ординат десорбции и адсорбции, приблизительно постоянна во всей области гистерезиса. Кроме того, тип H3 имеет еще две характерные особенности. Первая из них заключается в том, что адсорбционная ветвь гистерезиса имеет типичную для II типа по классификации Брунауэра форму изотермы, т.е. свидетельствует

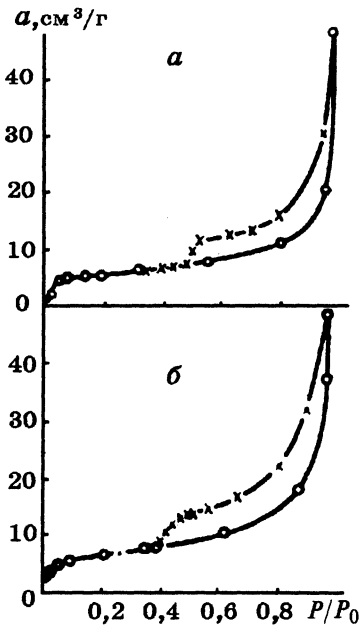


Рис. 11.16. Изотермы адсорбции азота при 78 К (*а*) и кислорода при 90 К (*б*) на модифицированном монтмориллоните [20].

о наличии только полимолекулярной адсорбции. Вторая особенность — отсутствие горизонтального участка на десорбционной ветви, присущего другим типам. Наконец, для некоторых систем, в частности, таких, которые представлены на рис. 11.16 и 11.17, положение нижней точки гистерезиса зависит от природы адсорбтива, но не от текстуры образцов.

До сих пор еще не дано объяснение таких форм гистерезиса, которое бы удовлетворяло указанным особенностям. Чаще других предлагаемая схема адсорбции и десорбции в щелевидных порах (см. 11.7.2) не может объяснить, почему гистерезис простирается до давлений, близких к $P/P_0 = 1$. Действительно, заполнение щелевидных пор определенной ширины по механизму полимолекулярной адсорбции должно приводить к прекращению дальнейшей адсорбции при давлении, определяемом шириной поры, а капиллярное испарение может начинаться лишь при давлении, соответствующем уравнению Кельвина (11.12). Следовательно, до этого давления изотерма адсорбции должна иметь горизонтальный участок. Кроме того, при разных механизмах адсорбции и десорбции параллельность обеих ветвей очень маловероятна и петля, скорее всего, будет принадлежать к типу H2.

Иное объяснение можно предложить, основываясь на морфологии активных углей. Напомним (см. гл. 9), что в гранулах этих углей углеродная масса между полостями, имеющими размер мезо- и макропор, пронизана микропорами близкой к щелевидной формы (см. рис. 9.11).

Если гистерезис на изотерме адсорбции имеет форму H4, как на рис. 11.17, *б*, то это означает, что уже при сравнительно небольшом давлении произошло заполнение микропор и дальнейшая адсорбция практически прекратилась. Крутой подъем адсорбционной ветви изотермы вблизи $P/P_0 = 1$, вероятно, обусловлен капил-

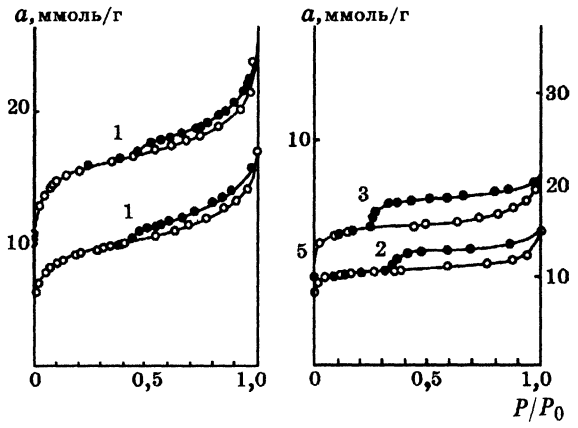


Рис. 11.17. Изотермы адсорбции аргона (*1*) при 90 K на двух разных образцах, *н*-гексана (*2*) и бензола (*3*) при 293 K на активированном угле. Построены по данным работы [22].

лярной конденсацией в мезо- и макропорах при доступе пара в них по механизму многократных процессов конденсации — испарения (см. разд. 11.6.2 и 11.11.5). После заполнения всех пор адсорбат в них оказывается "запертым" микропорами, поэтому при снижении давления блокированный в крупных порах адсорбат не может десорбироваться (за исключением небольшой его части, расположенной в незаблокированных порах; ей отвечает снижение десорбционной кривой вблизи $P/P_0 = 1$) и кривая десорбции параллельна оси абсцисс, а адсорбционная и десорбционная ветви также параллельны. Ширина гистерезиса, очевидно, соответствует количеству адсорбата в заблокированных мезо- и макропорах, из которого может быть рассчитан их объем.

Десорбция из гранул, блокированных микропорами, не может происходить по механизму капиллярного испарения. Из рис. 11.17 видно, что нижний конец гистерезисной петли соответствует $P/P_0 = 0{,}26$ для бензола и 0,31 для гексана. Для аргона, сорбированного на разных углях, в работе [22] приведено значение P/P_0 десорбции 0,45, для азота в ряде других работ P/P_0 также равно 0,45. Примечательно, что все указанные давления десорбции не зависят от текстуры адсорбента, а только от природы адсорбата. Как будет видно далее (см. разд. 11.10.1), это объясняется невозможностью существования жидкого конденсата под вогнутым мениском, если его кривизна превышает некоторое критическое значение, зависящее от природы адсорбата.

Таким образом, приведенное выше объяснение удовлетворяет всем особенностям гистерезисной петли типа Н4. Несколько сложнее дело обстоит с типом Н3, также наблюдающимся на изотермах адсорбции на активированных углях (см. рис. 11.17, *а*). Изотермы в этом случае имеют наклон, т.е. величина адсорбции возрастает с увеличением давления. Возрастание можно объяснить адсорбцией на внешней поверхности гранул, которые в этом случае, вероятно, значительно меньшего размера и имеют заметную внешнюю поверхность. Таким образом, адсорбция для подобного вида изотерм складывается из:

а) адсорбции в микропорах;

б) капиллярной конденсации в мезо- и макропорах внутри гранул;

в) адсорбции на внешней поверхности гранул.

Если принять такое объяснение, то можно построить изотерму адсорбции на внешней поверхности, вычитая из экспериментальной изотермы изотерму I типа, плато которой начинается из точки начала линейного подъема экспериментальной изотермы. Из полученной таким образом изотермы можно рассчитать удельную поверхность и средний размер гранул. В литературе можно найти много примеров изотерм, промежуточных между типами петли Н3 и Н4. Очевидно, их форма обусловлена различным вкладом адсорбции на внешней поверхности гранул, т.е. разным их размерам для различных образцов.

Как видно из приведенного объяснения, типы Н3 и Н4 петли гистерезиса не обязательно связаны с наличием щелевидных пор. Тонкие "запирающие" поры могут иметь и любую другую форму. Просто морфология активированных углей оказалась такой, что в роли "запирающих" пор оказались щелевидные микропоры, при наличии в гранулах мезо- и макропор гораздо большего размера. Однако форма этих пор не имеет принципиального значения для формы петли, важен лишь их размер.

Указанное объяснение носит предположительный характер и требует дальнейшего развития и подтверждения.

11.9. О соотношении обратимой и необратимой капиллярной конденсации

Как показывает теоретическое рассмотрение капиллярной конденсации в разных моделях пор (разд. 11.6 и 11.7), оба ее типа одинаково вероятны. Насколько часто они встречаются для реальных адсорбентов зависит от того, насколько пригодны перечисленные

модели для описания сорбции в этих системах. Как показывают многочисленные экспериментальные данные, обратимая сорбция в мезопористых системах почти никогда не наблюдается. Практически всегда для мезопористых адсорбентов отмечался гистерезис либо гистерезис сочетался с подъемом изотермы в догистерезисной области (см. рис. 11.1). Это означает, что реальные адсорбенты почти никогда не имеют в чистом виде закрытых цилиндрических, конусных, клиновидных или кольцевых пор, однако комбинация этих пор с другими ("гистерезисными") порами вполне возможна. Примером являются глобулярные системы и, в частности, силикагели, в которых комбинируются кольцевые поры вблизи контактов глобул с полостями пор — межглобулярным пространством. Это приводит к сочетанию гистерезиса с догистерезисным подъемом изотермы (см. рис. 11.1). Кстати, расчеты [15, 16] показывают, что объем кольцевых пор во всех случаях не превышает 15 % от общего их объема.

Поэтому для расчетов пористой структуры обычно используют только те изотермы, которые имеют капиллярно-конденсационный гистерезис (см. гл. 12). Его наличие является прямым доказательством существования мезопор*.

11.10. Некоторые уточнения простой теории капиллярной конденсации

Выше была изложена классическая теория капиллярной конденсации, основанная на ряде допущений. Не имея возможности из-за ограниченного объема книги выразить в количественном виде появившиеся в последнее время уточнения этой теории, изложим в кратком виде их сущность.

11.10.1. Нижняя граница капиллярно-конденсационного гистерезиса

В классической теории нет никаких ограничений в кривизне мениска, на котором развивается капиллярная конденсация, и, соответственно, в величине относительного давления. Это дало повод некоторым исследователям делать расчеты капиллярной конденсации и пористой структуры адсорбентов (см. гл. 12), начиная с самых малых P/P_0 порядка 0,1—0,15. Между тем, из литературы известно, что для тонкопористых адсорбентов начало гистерезисной

* Для диагностирования обратимой адсорбции необходимо сравнение изотерм абсолютных величин адсорбции на мезопористом и непористом адсорбентах.

петли никогда не наблюдалось при P/P_0 меньших, чем 0,45 для азота и аргона и 0,25 для бензола. Складывается впечатление, что минимальное P/P_0 определяется уже не пористой структурой адсорбента, а исключительно свойствами адсорбтива.

Шефильдом [21], позднее Дубининым и Кадлецом [22], а также Бэджисом и Эвереттом [23] это явление было объяснено следующим образом. Жидкость, оказавшаяся под вогнутым мениском, в соответствии с уравнением Лапласа

$$\Delta P = \sigma\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right) \qquad (11.14)$$

(здесь ΔP — разность давлений в жидкой и газообразной фазах, σ — поверхностное натяжение, r_1 и r_2 — главные радиусы кривизны мениска) находится под отрицательным давлением, что, в частности, приводит к капиллярному поднятию смачивающих жидкостей. Это давление для воды, например, при $r = 10$ нм равно 150 атм, а при $r = 1$ нм — уже 1500 атм. Растяжению жидкости в капилляре противодействуют силы сцепления ее молекул друг с другом, определяющие прочность жидкого адсорбата на разрыв. Очевидно, существует такой критический радиус кривизны мениска каждого адсорбтива, ниже которого жидкость под таким мениском существовать не может и, следовательно, не может происходить дополнительного поглощения пара за счет капиллярной конденсации.

Для аргона критическое P/P_0 соответствует критическому радиусу кривизны (и приблизительно равному ему эквивалентному радиусу пор) 1,1—1,2 нм, для бензола и азота 1,5—1,6 нм, для воды 1,1 нм [22]. На эти значения слегка может влиять химическая природа поверхности твердого тела в том смысле, что она определяет толщину адсорбционной пленки, входящую слагаемым при вычислении критического радиуса пор.

11.10.2. Влияние силового поля стенок пор

В классической теории делается допущение, что кривизна поверхности жидкого мениска в любой ее точке одинакова (разд. 11.7.1). Поэтому приведенные выше частные и обобщенные уравнения Кельвина (11.1)—(11.4), (11.11), (11.12) относятся к чистой жидкой фазе и игнорируют тот факт, что жидкость в порах находится в силовом поле твердого тела, которое, конечно, зависит от его природы и оказывает тем большее воздействие на жидкую фазу, чем меньше размер пор. Поэтому суммарный потенциал жидкости (одинаковый для любой точки ее поверхности) и твердого тела (уменьшающий-

ся по мере удаления рассматриваемой точки на поверхности от стенки поры) приводит к изменению кривизны ее поверхности в функции расстояния от стенок пор. Теоретическое рассмотрение этой ситуации впервые было сделано Дерягиным [24], однако до практических расчетов при изучении пористой структуры оно не было доведено. Де Бур и Брукгоф [25] решили эту проблему, характеризуя потенциал твердого тела величиной адсорбции (толщиной адсорбционной пленки), измеренной на непористом адсорбенте той же природы. Влияние силового поля твердого тела на кривизну мениска жидкости отражено в их анализе в виде поправочного члена к уравнению Кельвина. Более подробно методика введения этой поправки описана в работе [26] и изложена в разд. 12.4.8.

11.10.3. Влияние кривизны мениска на величину поверхностного натяжения

В классическом и более точном (разд. 11.10.2) описании капиллярной конденсации в порах адсорбента содержалось допущение о постоянстве величины поверхностного натяжения σ для мениска любой кривизны. В работе [27] зависимость σ от радиуса кривизны мениска r, выведенная на основе статистической теории жидкостей, представлена формулой

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = \left(1 - \frac{2\delta}{r}\right)^{-1}, \qquad (11.15)$$

где δ — параметр, близкий к диаметру молекул и равный для азота 0, 331 нм. Из уравнения (11.15) видно, что заметное отклонение σ от его значений для нормальной жидкости σ_∞ начинается лишь при малых r. Так, для азота при $r = 5{,}5$ нм $\sigma = 10{,}34$ дин/см, оставаясь все еще близким к $\sigma_\infty = 9{,}09$ дин/см. Но уже при $r = 2{,}01$ нм $\sigma = 13{,}5$ дин/см, т.е. возрастает в 1,5 раза.

11.11. Влияние взаимосвязи пор на изотерму сорбции. Теория перколяции

В настоящей главе рассмотрена классическая теория капиллярной конденсации в моделях одиночных элементарных пор. В реальных адсорбентах и катализаторах поры разного размера и разной формы в большинстве случаев связаны друг с другом в единую лабиринтообразную систему, в которой сужения (горла пор) чередуются с расширениями (полостями).

Взаимосвязь пор вносит важные особенности в процесс капиллярной конденсации*.

Как будет видно из последующих разделов, изотермы сорбции на модельном адсорбенте, состоящем в одном случае из независимых элементов, а в другом — из тех же элементов, но связанных друг с другом, существенно различаются. Различается, в частности, и капиллярно-конденсационный гистерезис по его форме и ширине. Различия проявляются главным образом в процессе испарения конденсата из пор. При десорбции конденсат внутри зерна, если даже он находился и в широких порах, оказывается блокированным жидким сорбатом, запирающим его выход к периферии зерна, и только при снижении давления до определенной величины, зависящей от соотношения размеров пор в зерне и от характера их связи, начинается испарение конденсата из внутренних областей зерна. Эти особенности десорбции пара из зерна адсорбента позволяет объяснить и количественно описать теория перколяции.

11.11.1. Теория перколяции

В окружающем нас материальном мире многочисленны системы, состоящие из очень большого числа связанных друг с другом, но хаотично расположенных элементов. Поведение каждого отдельного элемента в каком-либо процессе, происходящем в таких системах, непредсказуемо, однако поведение системы в целом, если число элементов велико, вполне определенно, оно подчиняется общим для любых систем статистическим закономерностям. Одна из этих закономерностей сформулирована в теории перколяции, появившейся сравнительно недавно, после первой работы Броудбента и Хаммерсли [28], которые исследовали адсорбцию газов активированным углем. В последние два десятилетия сущность теории изложена во многих работах [29, 30, 35, 37, 38, 42].

Английское слово "percolation" означает просачивание, фильтрацию. Хотя в некоторых отечественных работах (см., например, [29]) эта теория получила название теории протекания, в большинстве случаев все же употребляют термин "теория перколяции". Этот термин, родившийся при изучении вполне определенных процессов, вскоре получил обобществленный смысл описания очень широкого круга процессов, а также различных свойств систем, состоящих из множества элементов, каждый из которых ведет себя случайным образом, а вся их совокупность — по вполне опреде-

* Под этим термином подразумевается как собственно конденсация в порах, так и испарение конденсата.

ленным статистическим закономерностям. Эти процессы могут быть химическими, физико-химическими, физическими, биологическими, социальными и другими.

Как следует из самого термина, теория описывает не сами связанные системы, а происходящие в них процессы. Конечно, описание процесса невозможно без характеристики системы. Поэтому теорию перколяции можно определить как описание закономерностей процессов, происходящих в системах из большого числа случайно связанных друг с другом элементов. Это определение можно конкретизировать, указав на то, что практически любой процесс связан с преодолением разного рода барьеров, которые являются элементами системы. Если это барьеры разной высоты, а связь их друг с другом случайна, то протекание процесса зависит от доли преодоленных барьеров. Если эта доля мала, процесс затухает, попадая в тупиковые ситуации. В других случаях количество преодоленных барьеров окажется достаточным, чтобы процесс охватил всю систему, переводя ее в качественно новое состояние.

Широкая применимость теории перколяции может быть проиллюстрирована большим количеством примеров из очень широкого круга явлений. Адсорбция газов в мезомикропористом угле может значительно тормозиться из-за большого количества ультрамикропор. Но она станет возможной, когда в процессе активации количество микропор, не пропускающих молекулы адсорбтива, станет меньше определенной пороговой величины. Фильтр перестанет пропускать раствор, когда определенная часть его пор окажется блокированной осадком. Испарение капиллярного конденсата станет возможным из пористого тела, когда давление пара снизится до определенной величины, обеспечивающей образование системы "проходимых" пор, связанных с поверхностью гранулы. Несмачивающая жидкость проникнет в гранулу, когда давление окажется достаточным для образования сетки проходимых для нее пор. Электропроводность полупроводника резко возрастет при достижении некоторой критической концентрации проводящих ток примесей. Если доля немагнитной примеси достигнет определенной критической величины, ферромагнетик перестанет быть постоянным магнитом. В большом сообществе живых существ или растений случайно попавшая инфекция оказывается локализованной до некоторой ее критической концентрации. Сверх этой концентрации возникает эпидемия. Слух, пущенный одним из членов общества, вскоре станет достоянием большого числа людей, если существует определенная доля верящих в этот слух и передающих его дальше.

Если доля "скептиков" достаточно велика, слух погаснет. Можно приводить и далее области применения теории перколяции, но лучше теперь обратиться к ее сущности.

11.11.2. Постановка задачи

Итак, что за критическая величина, которая коренным образом изменяет течение процесса? Является ли она специфической для каждого из процессов или общей для всех их? Каково ее численное значение?

Теория перколяции подробно рассматривает все эти процессы. Практически в каждой из указанных выше проблем можно выделить элементы, между которыми в ходе процесса возникают или прерываются связи. В соответствии с этим любую систему можно условно изобразить в виде решетки, в которой эти элементы помещены в узлы, между которыми может появиться или прерваться связь. Будет ли эта решетка объемной или плоской, зависит от конкретного процесса. Пористое тело (см. разд. 10.5), полупроводник, ферромагнетик имитируются объемной решеткой, территория леса или сада, сообщество людей или животных — плоской.

Решеточные модели описаны в предыдущей главе. Теперь предстоит рассмотреть протекание в них конкретных процессов. Не имея возможности сделать это для всех перечисленных выше примеров, мы опишем в настоящей главе приложение теории перколяции к капиллярной конденсации, лишь иногда, в целях лучшего понимания, обращаясь к другим примерам. Пока же можно указать, что анализ, проведенный в разных работах, позволяет сделать вывод, что критическая величина, так называемый порог перколяции, имеет универсальное значение для разных процессов, если число элементов очень велико. Эти пороги зависят от трех факторов. Во-первых, от того, какая выбрана решетка, трехмерная или двумерная; во-вторых, от того, что в процессе является аргументом — изменение концентрации узлов или концентрации связей, и, наконец, в-третьих, каково значение Z — числа связей, соединяющих узел с соседними узлами.

11.11.3. Задача узлов и задача связей

В решеточной модели для любого из перечисленных выше процессов могут возникать или исчезать связи между ее узлами, либо включаться в процесс или выключаться из него сами узлы при всех задействованных связях. При определенной доле задействованных

узлов или связей, соответствующей порогу перколяции, может возникать или исчезать связанная совокупность этих элементов, пронизывающая всю решетку. Эта совокупность называется бесконечным кластером. После достижения порога доля элементов в нем может продолжать изменяться, но процесс приобретает плавный характер. В задаче узлов рассматривается зависимость протекания процесса от доли задействованных узлов, в задаче связей — от доли задействованных связей.

Для того, чтобы облегчить читателю понимание сущности теории перколяции при решении этих двух задач, обратимся к очень простым опытам Ватсона и Лиса, описанным в [29] и изложенным здесь в модифицированном виде.

Задача узлов. Проволочная квадратная сетка, эквивалентная плоской решетке с координационным числом $Z=4$, достаточно большого размера, фрагмент которой изображен на рис. 11.18*а*, имеет в узлах выключатели, прерывающие ток на все соседние узлы. Противоположные края сетки объединены эдектродами, в цепь включен источник тока и амперметр. Вначале все узлы отключены. Начинаем теперь в случайном порядке их включение. Для этого пронумеруем узлы и заставим генератор случайных чисел ЭВМ называть номер включаемого узла.

Поскольку вначале узлы во многих местах отключены, ток не будет проходить через сетку. Затем в сетке будет появляться все больше и больше узлов, связанных друг с другом, и, наконец, по сетке начнет проходить ток, когда возникнет непрерывная связь узлов

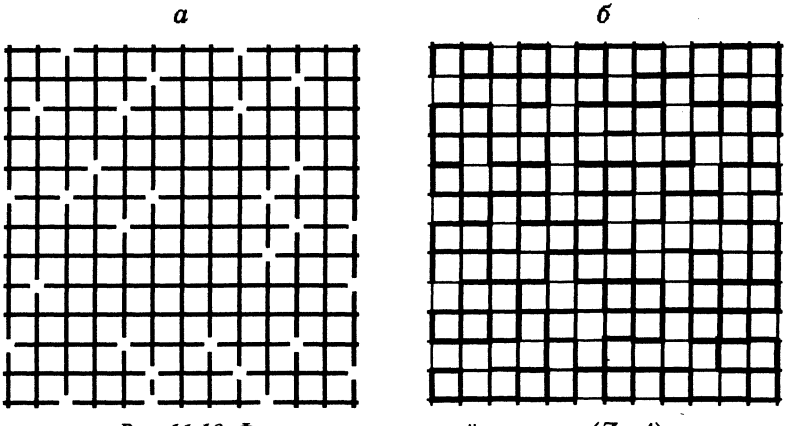


Рис. 11.18. Фрагмент квадратной решетки ($Z=4$).

Сплошные перекрестия означают включенные узлы, пустые — выключенные узлы (*а*), жирные черточки — включенные связи (*б*).

между электродами. Участки связанных включенных узлов получили название кластеров. Опыт показал, что кластер, простирающийся от одного электрода до другого, соответствующий началу прохождения тока в очень большой сетке с $Z = 4$, возникнет тогда, когда число включенных узлов будет составлять 59 % от всех узлов. Если сетка очень большая, то в каком бы порядке ЭВМ не называла узлы, во всех опытах будет получено только одно это значение. Так, беспорядочное, случайное включение узлов приводит к вполне однозначному результату — возникновению так называемого протекания. Полученное значение названо порогом перколяции*.

Он означает появление сквозного протекания в системе из большого числа элементов. Для сеток с $Z = 3$ и 6 этот порог имеет значения соответственно 70 и 50 %. Для каждой из объемных решеток с $Z = 4$, 6, 8 и 12 также свои значения порога 43, 31, 25 и 20 % соответственно. Если теперь продолжать включение, проводимость сетки будет плавно возрастать. Отметим, что при включении узлов только часть из них образует токопроводящий кластер. Другая часть включенных кластеров будет изолирована от него. Эти узлы — одиночные или их группы — образуют внутри сетки кластеры, не связанные с электродами. Если долю узлов, составляющих бесконечный кластер (в бесконечно большой сетке), выразить в виде зависимости от доли всех включенных узлов, то получится перколяционная кривая, изображенная на рис. 11.19. Ордината на этом графике есть вероятность $P(X)$ того, что случайно выбранный из числа включенных узел принадлежит бесконечному кластеру, если доля включенных узлов равна X [29, 38]. При малом числе включенных узлов все они являются изолированными от электродов и вероятность их принадлежности к бесконечному кластеру равна нулю. Начиная с доли X_y (порог перколяции), образуется непрерывная связь узлов, и с дальнейшим увеличением X перколяционная кривая возрастает очень круто, потому что во многих местах сетки не хватало лишь нескольких включенных узлов, чтобы присоединить ранее включенные к бесконечному кластеру. При больших значениях X кривая становится пологой, так как в разных местах решетки еще остается некоторое число изолированных кластеров, присоединение которых к бесконечному кластеру уже мало изменяет его размеры.

* Пример с проводимостью проволочной сетки приводится здесь исключительно из-за его иллюстративности. На самом деле закономерности протекания тока в сетке имеют сложный характер. Значение порога перколяции 59,0 % действительно лишь для бесконечно большой сетки, когда теряет смысл понятие о границах решетки (и, следовательно, об электродах на краях сетки). В этом случае кластер, соответствующий началу протекания, называется бесконечным.

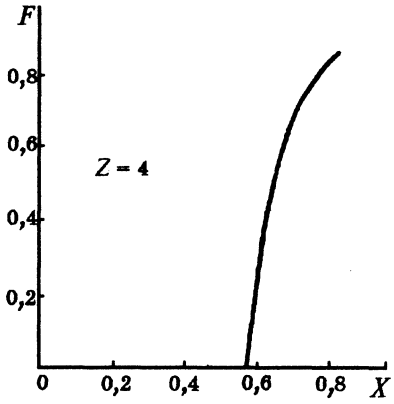


Рис. 11.19. Кривая перколяции в задаче узлов для квадратной решетки очень большого размера. Зависимость доли узлов в бесконечном кластере F от доли всех включенных узлов X.

Кривая перколяции и значение ее порога могут быть получены не только опытным путем, но и численными экспериментами на ЭВМ. Более того, анализ больших решеток делать несравненно легче и достовернее именно на ЭВМ, для которых число элементов может быть очень значительным (до 250^3 узлов), практически недосягаемым для опытной проверки*.

Задача связей. Если теперь реконструировать металлическую сетку, установив выключатели не в узлах, а на связях между узлами, качественная картина разобщенности сетки на первых порах включения связей и появления и увеличения "проходимости" сетки на последующих этапах останется прежней. В ней связность узлов будет зависеть от числа (доли) включенных связей. Изменятся лишь количественные соотношения. На рис. 11.18, *б* изображен фрагмент двумерной сетки, на которой жирные черточки означают включенные связи. Моменту появления тока в амперметре соответствует появление связной совокупности узлов (т.е. бесконечного кластера для предельно большой сетки). Порог перколяции в этом случае отвечает доле включенных связей X_c. С этого момента небольшое увеличение количества проводящих связей приводит к резкому увеличению размеров бесконечного кластера, поскольку в сетке уже образовалось множество изолированных кластеров и недоставало лишь немногих связей, чтобы присоединить ранее образованные кластеры к бесконечному кластеру. Перколяционная кривая в этом случае представляет зависимость доли узлов, принадлежащих бесконечному кластеру, от доли проводящих связей (рис. 11.20). На языке теории вероятностей ординатой является вероятность $P(X)$ того, что случайно выбранный узел принадлежит к бесконечному кластеру, если доля проводящих связей равна X_c.

Из рисунка видно, что кривые перколяции, как и для задачи узлов, различны для разных типов решетки. В частности, поро-

* Еще раз обращаем внимание на нестрогость этого изложения. Математически строго теория перколяции описана в работах, указанных в обзоре [38].

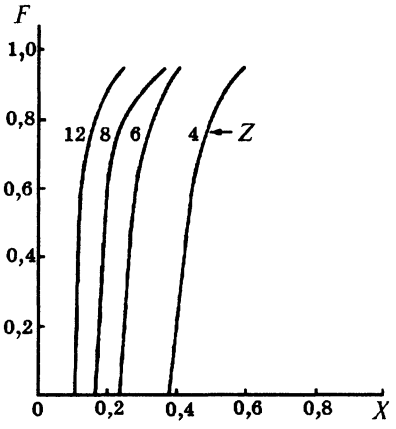


Рис. 11.20. Кривые перколяции в задаче связей. Зависимость доли F узлов, принадлежащих к бесконечному кластеру, от общей доли X проницаемых связей.

Z — координационное число решетки [30].

ги перколяции при значениях Z для плоских решеток 3, 4, 6 и объемных решеток 4, 6, 8 и 12 составляют соответсвенно 65, 50, 35 % и 39, 25, 18, 12 %. Для того, чтобы воспользоваться одной из этих кривых для рассматриваемой конкретной системы, необходимо определить для нее среднее значение Z, что часто является довольно трудной задачей. В применении к пористым материалам Z можно приблизительно определить одним из описанных в разд. 10.5 методов.

Можно приближенно построить единую перколяционную кривую для разных значений Z. Из рис. 11.20 видно, что чем больше связность решетки, т.е. чем больше Z, тем при меньшей доле проницаемых связей (в случае пористого тела — при меньшей доле проницаемых окон) достигается порог перколяции. Действительно, если каждый узел будет иметь большое количество связей, для достижения проницаемости решетки понадобится меньшая их доля; если от узла будет отходить мало связей, понадобится большая их доля, чтобы решетка стала проницаемой.

Оказалось, что произведение $Z \cdot X_c$ примерно постоянно для разных Z, оно равно (если X_c выражено в долях единицы) для $Z = 3$, 4, 6 (плоские решетки) и для $Z = 4$, 6, 8 и 12 (объемные решетки) соответственно 2,0, 2,0, 2,1 и 1,6, 1,5, 1,4, 1,4. Поскольку смысл этого произведения выражает среднее число проницаемых связей на один узел, то можно сказать, что для любой плоской решетки протекание возникает, когда становятся проницаемыми в среднем 2 связи на каждый узел, и для объемной решетки — 1,5 связи на каждый узел. Это правило оказалось приближенно справедливым не только для величин в пороге перколяции, но, как видно из рис. 11.21, и для всей перколяционной кривой в интервале $N_{ср}$ от 1,5 до 2,7.

В конце этого раздела остается рассмотреть зависимость перколяционной кривой от размера решетки. Мы уже указывали на то, что теория перколяции является статистической по своей приро-

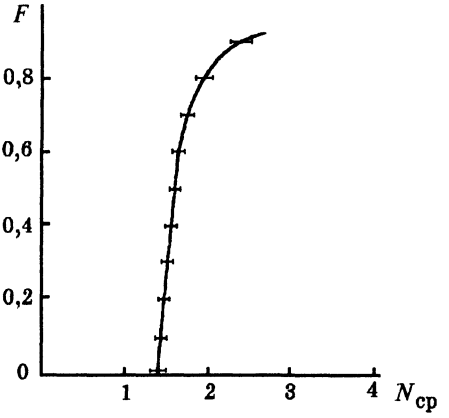


Рис. 11.21. Кривая перколяции в задаче связей. Зависимость доли узлов F, принадлежащих к бесконечному кластеру, от среднего числа проницаемых связей $N_{ср}$, приходящихся на один узел.

Горизонтальные черточки — разброс значений $N_{ср}$ для разных Z. Кривая построена по данным работы [30].

де, т.е. ее выводы тем лучше подтверждаются опытами, чем больше элементов в решетке. Поэтому порог перколяции — предельное понятие для бесконечных решеток. Оказалось, что число элементов уже вполне достаточно, если система моделируется объемной решеткой, в которой ребро ее содержит 100 единиц, а общее число, следовательно, равно одному миллиону.

Как было показано в разд. 10.5, многие адсорбенты удовлетворяют этому условию. Тем не менее, встречаются системы и с меньшим числом элементов, особенно для полимодальных пористых тел. Каковы в этих случаях кривые перколяции? Ясно, что чем меньше число элементов, тем легче достигнуть проницаемости решетки. Из рис. 11.22 хорошо видно, что эта проницаемость достигается в допороговой области. Для решеток с малым числом элементов, кроме того, теряется и однозначность теории, т.е. для нескольких решеток с одинаковым числом задействованных элементов проницаемость может возникнуть при разной их доле.

Для многих целей указанное выше число элементов 10^6 уже в достаточной мере соответствует кривой для бесконечных решеток.

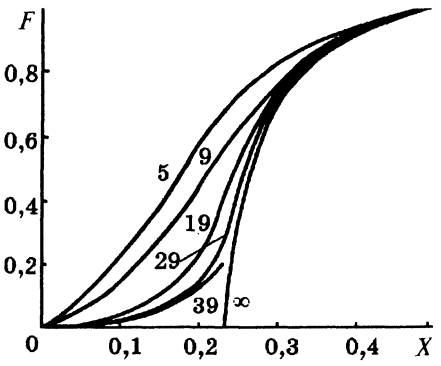


Рис. 11.22. Зависимость формы перколяционной кривой в задаче связей от размера решетки с $Z = 6$.

Цифры на кривых, построенных по данным работы [30], означают число элементов решетки на ребре куба.

11.11.4. Теория перколяции и капиллярная конденсация

Рассмотрим применение теории перколяции к описанию капиллярной конденсации во взаимосвязанной системе пор, которая моделируется трехмерной решеткой, например, с $Z = 6$, являющейся комбинацией узлов и связей (разд. 10.5). Размер решетки достаточно велик. Примем сферическую форму узлов-полостей и круглую форму соединяющих их связей-окон. Размеры полостей и окон распределены по определенному закону в некотором интервале радиусов и случайным образом (с помощью генератора случайных чисел ЭВМ) присвоены узлам и связям решетки с учетом принятой в распределении доли тех и других. Их размещение в решетке записывается в пямяти ЭВМ. В общем случае требуется, используя эту модель, и, если необходимо, теорию перколяции, рассчитать и построить изотерму сорбции и десорбции, т.е. решить прямую задачу.

11.11.5. Изотерма сорбции

В соответствии с кривой распределения размеров полостей рассчитывают их суммарную площадь поверхности и, используя стандартную изотерму адсорбции на непористом адсорбенте или теоретически определенную толщину адсорбционной пленки, например, для азота (по де Буру — Линсену)

$$t = 0{,}354\,[5/\ln(P_0/P)]^{1/3}, \qquad (11.16)$$

вычисляют изотерму полимолекулярной адсорбции на модели вплоть до начала капиллярной конденсации. Дальнейший расчет ведут, суммируя объемы полимолекулярной пленки и капиллярного конденсата при возрастающих P/P_0.

Этот расчет может быть выполнен в различных приближениях. В большинстве работ [30, 31, 35, 37] допускают, что: а) каждая полость ведет себя независимо от других; б) окна в полости не влияют на кривизну поверхности коры* в ней.

В этом случае относительное давление, соответствующее началу капиллярной конденсации в принятой модели, определяется радиусом кривизны поверхности коры в наименьшей из полостей. Его вычисляют по уравнению Кельвина или по уравнению Брукгофа — де Бура [39] и откладывают на оси абсцисс. На оси ординат откладывают суммарный объем полимолекулярной пленки и капил-

* По предложению Брунауэра, геометрическое тело, ограниченное поверхностью адсорбционной пленки, называют корой.

лярного конденсата. Продолжая расчет для постепенно возрастающих давлений пара, получают с нарастающим итогом сорбированные объемы в зависимости от P/P_0, т.е. изотерму сорбции.

Рассмотрим обоснованность обоих принятых допущений. С первого взгляда может возникнуть сомнение в независимом поведении полостей, так как заполнение некоторой их доли может блокировать доступ в остальные. В этом случае, формально прибегая к задаче узлов, можно рассчитать, при какой степени заполнения нарушится единая связь газовой фазы в решетке из-за блокировки. Если, например, решетка имеет $Z = 6$, то теория перколяции приводит к выводу, что после заполнения приблизительно 69 % всех полостей теряется связность решетки и дальнейшая капиллярная конденсация прекращается.

Однако эта ситуация аналогична той, которую мы рассмотрели в разд. 11.6.2 в отношении заполнения конденсатом узкогорлых бутылкообразных пор. Образовавшаяся в горле такой поры "пробка" конденсата отнюдь не прекращает дальнейший процесс в полости поры из-за происходящих при более высоких давлениях пара многократных процессов испарения—конденсации, в результате которых давление пара внутри полости постепенно выравнивается с внешним давлением и, следовательно, создается возможность конденсации пара внутри полости так, как будто эта полость имеет открытое горло. Масон [37] сформулировал такой механизм следующим образом: "Поры заполняются конденсатом независимо от решетки узлов и связей, так как конденсирующийся пар может проникать либо непосредственно в поры с помощью диффузии, либо конденсацией — испарением через уже заполненные поры". Эверетт [31] предлагает несколько другой механизм, считая, что в незаполненной поре (среди других заполненных конденсатом пор) при достижении сответствующего P/P_0 произойдет конденсация пара и оставшийся свободный объем заполнится жидким сорбатом вследствие перемещения конденсата из соседних пор. Он заключает, что "при анализе экспериментальных данных наиболее разумным допущением является отсутствие блокирования пор при адсорбции". По этим соображениям можно согласиться с первым из указанных допущений и, следовательно, расчет адсорбционной ветви изотермы не будет требовать использования теории перколяции.

Гораздо труднее анализ второго допущения. Вероятно, не вызовет возражений утверждение, что конденсация пара на сплошной сферической поверхности (точнее, в полости с одним входом, т.е. в "классической" бутылкообразной поре) отличается от кон-

денсации в полости, "продырявленной" несколькими окнами, тем более, если окна, согласно кривой распределения, могут иметь очень большой размер. Можно предположить, что наличие окон затрудняет конденсацию, сдвигает ее в область более высоких давлений пара. В литературе мы не нашли ни одного указания (за исключением работы [32], о которой речь пойдет далее) на анализ такого влияния на процесс конденсации. Это связано, вероятно, со сложным рельефом поверхности коры в "дырявой" полости и, следовательно, с трудностью оценки кривизны ее поверхности.

В работе [32] авторы отказались от обоих указанных допущений. Они попытались учесть влияние окон на процесс капиллярной конденсации в полости и, кроме того, показать зависимость конденсации пара в рассматриваемой полости от степени заполнения конденсатом соседних полостей. Их подход основан на использовании соотношения Гиббса для вычисления изменения свободной энергии в полости при адсорбции, а также методов молекулярной физики для коррекции уравнения Кельвина. В результате ими выведено уточненное уравнение кельвиновского типа

$$P/P_0 = M(P/P_0) \exp\left\{\frac{\sigma V_m}{RT}\frac{dA}{dV}\right\}, \qquad (11.17)$$

где dA — изменение площади поверхности раздела пара и жидкости при изменении объема dV адсорбционной пленки*, σ —поверхностное натяжение, $M(P/P_0)$ — корректировочная функция, которая учитывает влияние потенциала стенок пор и межмолекулярное взаимодействие адсорбционных пленок на противоположных стенках. Правда, ее численные значения удалось получить лишь для цилиндрических и щелевидных пор.

При возрастании P/P_0 объем пленки будет расти (dV положителен), ее поверхность, в зависимости от геометрии системы, будет увеличиваться (dA положителен) или уменьшаться (dA отрицателен). Только во втором случае, $P < P_0$, т.е. давление насыщенного пара над адсорбционной пленкой будет меньше, чем над плоской поверхностью и, следовательно, только во втором случае будет происходить капиллярная конденсация.

Авторы полагают, что это уравнение (допуская применимость вычисленного члена $M(P/P_0)$ для сфероидальных полостей и круглых окон) можно использовать для вычисления P/P_0, соответствующего наступлению спонтанного заполнения конденсатом каждой

* Сопоставление с уравнением Кельвина показывает, что dV/dA характеризует средний радиус кривизны поверхности адсорбционного слоя при разных P/P_0.

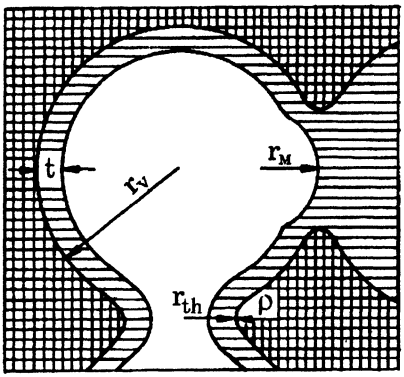


Рис. 11.23. Схематическое изображение фрагмента решетки — двух сферических полостей с радиусом r_V, радиусом горла между ними r_{th}, радиусом выпуклых окологорловых закруглений ρ, толщиной адсорбционной пленки t, радиусом мениска в горле r_M.

Параметры модели для расчета сорбции: $r_V = 5$ нм, $\rho = 0{,}5$ нм, $z = 6$ для всех 300 000 полостей решетки. r_{th} — переменная величина, распределенная датчиком случайных чисел с некоторой заданной плотностью [32].

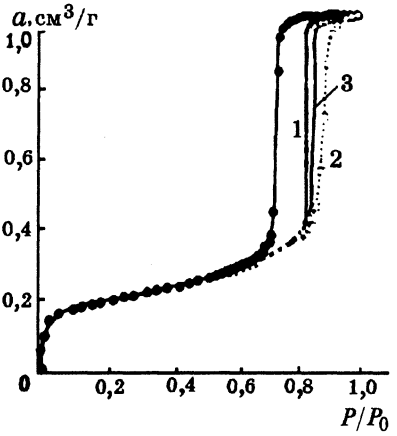


Рис. 11.24. Изотермы относительной сорбции азота при 77 К [32].

1 — сорбция в разъединенных полостях без учета влияния окон; *2* — сорбция в разъединенных полостях с учетом задерживающего влияния окон; *3* — сорбция в решетке связанных полостей с учетом так называемого "кооперативного эффекта".

полости решетки типа показанной на рис. 11.23 в зависимости от ее параметров, т.е. от ее размера, числа и размеров окон и от толщины адсорбционной пленки, а также в зависимости от параметров соседних полостей. Обратим внимание на то, что, кроме вогнутой поверхности, пленка в полости имеет участки выпуклых тороидальных поверхностей вблизи окон. Объем и поверхность этих участков также вносят свой вклад при вычислении среднего значения dA/dV для всей полости, что, по интерпретации авторов, сдвигает ее заполнение конденсатом в область более высоких давлений, т.е. задерживает процесс капиллярной конденсации по сравнению со сплошной полостью. Поскольку в численном эксперименте все полости имели одинаковый размер 5 нм (различным был, по заданному распределению, размер окон в полостях решетки, координационное число которой было принято равным 6), изотерма адсорбции (рис. 11.24) выражалась бы вертикальной прямой 1, если не учитывать влияние окон. Наклонная изотерма (кривая 2) полу-

чена авторами с учетом задерживающего влияния окон. Ее наклон в общем случае тем больше, чем больше размер окон и чем больше координационное число решетки.

Ситуация, по заключению авторов, резко изменится при появлении конденсата в соседней полости (правая часть рис. 11.23). Тогда, во-первых, исчезнут выпуклые участки поверхности коры у окна, т.е. исчезнет задержка конденсации, относящаяся к данному окну; во-вторых, появится вогнутый мениск в окне, который может изменить соотношение dA/dV в (11.17) настолько, что сделает возможным спонтанное заполнение полости. То и другое сдвинет изотерму адсорбции влево (кривая 3, рис. 11.24). Авторы назвали такой механизм кооперативным заполнением полостей. Они "...не исключают возможность того, что такой механизм заполнения пористого пространства, начиная с определенного момента, может стать доминирующим" [32].

Как видно из изложенного, такой формальный подход, основанный на вычислении dA/dV в уравнении (11.17), фактически усредняет кривизну выпуклых и вогнутых участков поверхности коры во всей полости. Если принять этот подход, то следует пересмотреть классическую теорию капиллярной конденсации, которая приложима только к вогнутым поверхностям и исходит из того, что упругость насыщенного пара над ними меньше, чем над плоской поверхностью жидкости и тем меньше, чем больше ее кривизна (разд. 11.2). Действительно, равновесие жидкость — пар зависит от кривизны данного конкретного участка поверхности. Если рассматривать эту проблему на молекулярном уровне, то ван-дерваальсово взаимодействие молекулы, попадающей из паровой фазы, с молекулами жидкости, имеющей вогнутую поверхность, больше, чем в случае плоской, а тем более выпуклой поверхности, прежде всего из-за меньших расстояний между взаимодействующими молекулами, что и приводит к смещению равновесия в область меньших давлений. Эти соображения, приведенные в [33], показывают, что нет оснований делать заключение о зависимости капиллярной конденсации от такой усредненной величины, как dA/dV, относящейся к адсорбционной пленке с разной кривизной поверхности. Если принять подход авторов, то придется внести значительные коррективы в описание капиллярной конденсации в системе двух касающихся глобул, покрытых адсорбционной пленкой, сделанное в работах Радушкевича [40], Мелроуза [41], Баррера и сотр. [11] и экспериментально подтвержденное, по крайней мере, на качественном уровне работами Чмутова [43] (система двух касающихся линз).

Можно проблему гетерогенного равновесия жидкость — пар на искривленных поверхностях рассмотреть более детально, исходя из положений, развитых в книге де Бура "Динамический характер адсорбции" [44]. Если анализ начинать с малых давлений ($P < P_0$), то для открытой системы при данной температуре плоскую поверхность жидкости будет "бомбить" определенное число молекул, соответствующее этому P. Наоборот, с поверхности (в результате флуктуации тепловой энергии молекул жидкости) будет испаряться большее число молекул. В открытой системе этот процесс будет продолжаться до полного испарения жидкости. С повышением давления пара скорость испарения в первом приближении останется той же (флуктуации энергии зависят в основном от температуры), скорость конденсации будет возрастать. Равновесие будет достигнуто, когда обе скорости сравняются. В этом случае пар будет называться насыщенным, а соответствующее давление — давлением насыщенного пара.

Для вогнутой поверхности "удерживающая" способность молекул больше. Флуктуации энергии молекул "выталкивают" их в паровую фазу в меньшем количестве. Поэтому скорость испарения меньше и требуется меньшее, чем для плоской поверхности давление, чтобы обе скорости сравнялись. Когда это произойдет, достигнутое давление $P < P_0$ также будет давлением насыщенного пара. Очевидно, что для выпуклой поверхности $P > P_0$. Какова будет картина для комбинированной выпукло-вогнутой поверхности? Для участков с вогнутой поверхностью определенной кривизны при определенном P наступит равновесие в соответствии с этой кривизной. Для сосуществующей выпуклой поверхности при этом P равновесия не будет, так как для нее число испаряющихся молекул превышает число конденсирующихся. Поэтому для такой системы жидкость будет "перегоняться" через паровую фазу с выпуклой поверхности на вогнутую до тех пор, пока не исчезнут ее участки, имеющие "выпуклую кривизну". Если оба участка имеют вогнутую поверхность разной кривизны (ситуация, аналогичная той, которая возникнет при заполнении одного из окон полости, см. рис. 11.23), то при достижении равновесия жидкость — пар для одного из них другой будет находиться в неравновесном состоянии и жидкость будет "перегоняться" на участок с большей кривизной до тех пор, пока обе кривизны не сравняются, что будет соответствовать наступлению равновесия.

Эта упрощенная картина при наличии твердого тела усложнится из-за явления адсорбции, но общие ее черты сохранятся из-за одинаковой природы ван-дер-ваальсовых сил при адсорбции и конденсации. Разница возникает из-за иной, чем для жидкости,

величины взаимодействующих сил и иной величины флуктуаций энергии молекул. Правда, как указано в разд. 11.10.1., капиллярная конденсация, как правило, начинается при средних относительных давлениях (для азота при $P/P_0 \sim 0{,}45$), когда поверхность твердого тела полностью покрыта адсорбционной пленкой и влияние силового поля твердого тела значительно снижено. Тем не менее, при детальном анализе это влияние должно быть учтено.

После детального рассмотрения капиллярной конденсации на поверхностях разной кривизны представляется целесообразным вернуться к исходной позиции авторов работы [32]. Выводя уравнение (11.17), они использовали необходимое условие равенства нулю изменения свободной энергии системы при достижении равновесия. Поэтому для равновесных состояний оно вполне корректно. Однако применение этого уравнения к системе, некоторые участки которой не находятся в равновесии с паром, нельзя считать правомерным.

Резюмируя, можно сказать, что авторы правильно указали на задержку спонтанного заполнения полостей при наличии окон и устранение этой задержки при заполнении соседних полостей. Однако количественное описание этого явления по указанным причинам вызывает возражения. По этим же причинам не может быть принят и механизм кооперативного заполнения полостей. Если снова исходить из классических представлений о капиллярной конденсации, то на чашеобразном мениске конденсата, образовавшемся в окне при заполнении соседней полости, будет происходить капиллярная конденсация при постепенно повышающемся давлении пара до тех пор, пока его кривизна не сравняется с кривизной поверхности коры в полости по механизму, описанному Баррером и сотр. [11]. Это означает, что спонтанное заполнение полости не может произойти при давлении меньшем, чем требуемое для заполнения изолированной поры такого же размера.

С нашей точки зрения, ценным в работе [34] является введение корректировочного члена в уравнение Кельвина и его количественная оценка. Очень важна также оценка достоверности информации, получаемой стандартными методами исследования текстуры пористых тел. Результаты такой оценки мы подробно обсудим в гл. 12.

В заключение этого раздела надо сказать, что проблема описания капиллярной конденсации на ограниченных участках несплошной поверхности остается открытой. Пока можно сделать лишь предположительные качественные оценки. На рис. 11.25 показана схема предполагаемого взаимного расположения изотерм адсорбции (адсорбционная ветвь) для разъединенных сплошных полостей с одним входом (1) и для разъединенных "дырявых" полостей (2). Изо-

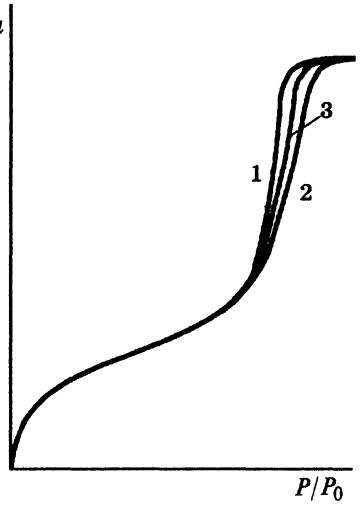


Рис. 11.25. Предполагаемое взаимное расположение изотерм сорбции для разъединенных сплошных (*1*), "дырявых" (*2*) и взаимосвязанных полостей (*3*).

Во всех трех случаях полости имеют одинаковое распределение размеров.

терма 2 расположена правее изотермы 1 из-за задерживающего влияния окон. Ее наклон тем больше, чем больше число окон и чем больше их относительный размер. Если полости связаны друг с другом и одна или несколько соседних полостей оказываются заполненными конденсатом, задержка частично снимается и в результате изотерма 3 становится более крутой, чем изотерма 2. Подчеркнем, что по этой схеме "кооперативный эффект" (т.е. влияние соседних полостей) возникает лишь от снятия задержки капиллярной конденсации, вызванной наличием окон, а не от появления вогнутых сферических менисков в них при заполнении соседних полостей, которые по интерпретации в [32] увеличивают среднюю (интегральную) кривизну поверхности коры.

Пока не развита корректная теория капиллярной конденсации на "дырявых" поверхностях, большинство авторов используют приближение, в котором пренебрегают прерывностью коры в полости. По этому приближению спонтанное заполнение конденсатом сферических полостей в модельной решетке определяется радиусом кривизны поверхности коры в них, который является разностью радиуса полости и толщины адсорбционной пленки при данном относительном давлении, и считается, что заполнение каждой полости происходит независимо от других.

Мы уже указывали выше, что в этом приближении расчет адсорбционной ветви изотермы не требует применения теории перколяции.

11.11.6. Изотерма десорбции

Рассмотрим теперь десорбцию из заполненной адсорбатом решетки. Поскольку полости внутри решетки блокированы конденсатом, в этом случае необходимо применить теорию перколяции в ее варианте задачи связей.

При снижении давления пара в соответствии с уравнением Кельвина (или более точными уравнениями (11.17) и де Бура — Брукгофа (12.26)) в решетке с заданным распределением полостей и окон "открываются" сначала широкие, потом все более узкие окна, через которые мог бы испариться конденсат из полостей, если бы они сообщались с паровой фазой, т.е. не были бы блокированы. Тем не менее, хотя эти окна непосредственно не участвуют в процессе испарения, они образуют в решетке совокупность потенциально проницаемых связей подобно тому, как в проволочной сетке образуется совокупность включенных перемычек между узлами еще до того, как через нее начнет проходить ток. По существу на этой стадии идет подготовка к будущему испарению конденсата и внутри решетки образуются кластеры связанных друг с другом полостей разного размера, пока еще не имеющих выход в паровую фазу.

При дальнейшем снижении давления доля "открытых" окон будет возрастать, присоединяя к ранее образованным кластерам новые полости, а также образуя новые кластеры в массиве решетки. В пороге перколяции доля "открытых" окон достигнет критического значения, при котором образуется бесконечный кластер из полостей, получивших, наконец, выход в паровую фазу. Это начало десорбции.

Перколяционный график отражает изменение ситуации в решетке по мере снижения относительного давления. На оси абсцисс откладывается доля "открытых" окон, на оси ординат — доля полостей, принадлежащих бесконечному кластеру. Постепенное возрастание доли "открытых" окон по мере снижения давления вплоть до порога перколяции не приводит к десорбции, ибо в этом интервале еще не образовался бесконечный кластер; перколяционная кривая проходит по оси абсцисс. Порогу перколяции соответствует образование бесконечного кластера — начинается десорбция. Последующее снижение давления присоединяет к бесконечному кластеру множество до того изолированных кластеров — перколяционная кривая круто поднимается вверх. Численная доля полостей, входящих в бесконечный кластер (в суммарном выражении с начала десорбции) при соответствующем P/P_0, вычисляется для решетки с принятым распределением окон и полостей, затем она переводится в объемную долю и, с учетом объема полимолекулярной пленки, остающейся на стенках освобожденных полостей, дает соответствующую точку на изотерме десорбции.

Из этого "перколяционного" описания десорбции следует два важных вывода. Во-первых, каков бы ни был размер блокированных до порога перколяции окон и примыкающих к ним полостей,

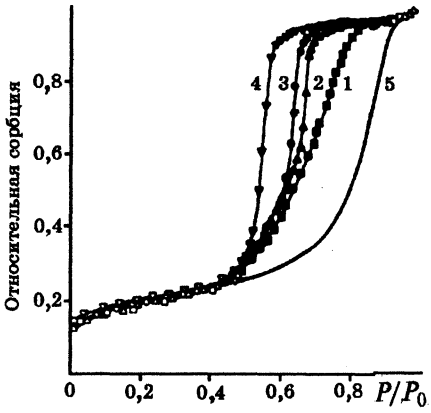


Рис. 11.26. Рассчитанные изотермы сорбции азота при 77 К на решетках с числом элементов на грани 7 (*1*) и 151 (*2—4*). Средние координационные числа 6 (*1, 2*); 4 (*3*); 2,5 (*4*). *5* — изотерма адсорбции, *1—4* — изотермы десорбции. Построены по данным работы [34]. Изотерма адсорбции, в отличие от приведенной в этой работе, показана одной кривой для всех Z.

изотерма десорбции на этом участке параллельна оси абсцисс и, следовательно, при решении обратной задачи, эти окна — горла в реальном пористом теле не могут быть охарактеризованы. Во-вторых, только одно, наиболее широкое окно в каждой полости присоединяет ее к бесконечному кластеру в том интервале, где уже происходит десорбция. Поэтому размер только этого окна может быть получен в обратной задаче; размеры остальных окон также будут не охарактеризованными. Оба эти замечания будут учтены в гл. 12 при описании определения размеров пор в пористых телах.

На рис. 11.26 приведены результаты расчета изотерм адсорбции и десорбции азота при 77 К, выполненные в работе [34] на одной из решеточных моделей адсорбента*.

Распределение размеров окон и полостей для нее показано на рис. 10.20 в гл. 10. Изотерма 1 отражает рассмотренное выше влияние размера решетки. Она рассчитана для решетки состоящей всего из 7 узлов на ребре вместо 151 узла во всех остальных случаях. Десорбционная изотерма для этой решетки гораздо более полога, так как к решетке такого размера уже неприменима теория перколяции и десорбция из нее начинается значительно раньше (при бóльших P/P_0), чем это обусловлено порогом перколяции для бесконечно большой решетки.

Интересно влияние координационного числа решетки. Уменьшение среднего координационного числа Z от 6 (изотерма 2) до 4 (изотерма 3) и 2,5 (изотерма 4) сдвигает десорбционную ветвь влево

* В отличие от рассмотренной выше модели сферических полостей и окон в этой решетке принята модель сферических полостей и соединяющих их горл-цилиндров. Однако выводы, сделанные для этой и рассмотренной выше моделей в отношении десорбции, остаются одними и теми же.

в соответствии со смещением порога перколяции для этих решеток. Действительно, в низкокоординированных решетках блокирование пор возрастает и необходимо большее снижение давления пара для того, чтобы началась десорбция. Обратим внимание на то, что текстура отдельных адсорбентов 2, 3 и 4, т.е. размеры пор и их распределение (задаваемое кривыми на рис. 10.20) совершенно одинаковы, изменяется лишь характер связи пор друг с другом; это приводит к изменению степени блокирования пор и сдвигает десорбционную ветвь. Это иллюстрирует ошибочность классических расчетов распределения размеров пор, основанных на допущении их независимого поведения (см. гл. 12). В действительности на положение десорбционной ветви влияют оба фактора — как размер пор, так и их взаимосвязь друг с другом [35]. В связи с показанным выше влиянием координационного числа решетки на положение десорбционной ветви нельзя признать вполне корректным моделирование реальных систем решетками с одним средним значением Z, поскольку в этих системах локальные значения Z в разных участках гранулы могут значительно различаться. Что это так, подтверждают экспериментальные исследования [36], в которых установлено, что во многих корпускулярных системах размер частиц для данного образца обычно варьирует мало и, следовательно, различия в размере пор в основном обусловлены различной упаковкой частиц и, значит, разными значениями Z.

Расчет изотерм адсорбции в рандомизированных решетках ничем принципиально не отличается от рассмотренного выше расчета для однородных в отношении Z решеток. Если попытаться сделать такой расчет для реального пористого тела, чтобы сопоставить полученную изотерму с экспериментальной, то для этого необходимо знать функцию распределения Z, близкую к реальному распределению. Как было сказано в разд. 10.5, методы оценки этого распределения по существу не разработаны, а возможный вариант, основанный на математическом моделировании, требует детальной разработки и проверки.

11.11.7. Форма гистерезисной петли

Необходимо отметить, что теория перколяции предсказывает только один тип H2 гистерезисной петли [30] при экспериментально наблюдаемых четырех типах. Это связано с тем, что десорбция сорбата из решеточной модели, состоящей из очень большого числа однотипных элементов, происходит в очень узком запороговом интервале, когда уже небольшое изменение давления приводит к

резкому увеличению размеров бесконечного кластера и, следовательно, к крутому падению десорбционной ветви. Между тем, в общем случае форма петли зависит в основном от двух причин: от геометрии пор [45] и от их взаимосвязи [35]. Поэтому наличие других, кроме H2, типов гистерезисной петли может быть обусловлено слабым влиянием "перколяционного" фактора и сильным влиянием "геометрического" фактора.

Как ясно из предыдущего анализа, "перколяционное поведение" может быть сильно ослаблено в полимодальных системах, в которых число элементов в агрегатах недостаточно, чтобы обеспечить статистико-вероятностные закономерности. В этом случае десорбционная ветвь может снижаться весьма полого (см. рис. 11.22). В этом же направлении влияет частичная упорядоченность элементов, даже при большом их числе, например, в слоистых структурах или в пачках игольчатых частиц. Тогда геометрический фактор может стать преобладающим (как для типа H4 петли гистерезиса). Наконец, значительный вклад микропор также может искажать форму гистерезисной петли [34].

Масон и Мелор [45] попытались смоделировать действительную связность пор в реальных системах со случайной упаковкой глобул, использовав полученные ранее Финни данные о координатах центров ~ 3500 глобул в таких системах. Выделив в них 15 тысяч элементарных тетраэдров неправильной формы, они построили модель реальной решетки, для которой вычислили перколяционную кривую для процесса дренажа, использовав данные Хайнеса о кривизне менисков жидкости в случайно упакованных глобулах. Полученная кривая (после поправки на ограниченные размеры решетки) оказалась близкой к перколяционной для правильной решетки с $Z = 4$. Эта работа является одной из первых попыток описать перколяционные свойства реальных пористых материалов.

11.12. Заключение

Поскольку большинство дисперсных тел представляют пористые системы, капиллярная конденсация в них вносит значительный вклад в общее поглощение пара. Поэтому описание ее закономерностей в виде учета потенциала искривленной поверхности приобретает столь же важное значение, как и описание самой адсорбции как результата влияния потенциала твердого тела.

В главе изложена классическая теория капиллярной конденсации, берущая свое начало с первой работы Кельвина (Томсона), написанной им более 100 лет назад. Она до сих пор является осно-

вополагающей, хотя за это время значительно усовершенствована. Ее развитие происходило в направлении учета: а) конкретной геометрии пористых тел с параллельной разработкой их моделей; б) влияния силового поля твердого тела на кривизну мениска капиллярного конденсата; в) взаимосвязи элементов пористого тела.

Хотя общая теория капиллярной конденсации включает в себя объемную обратимую и необратимую конденсацию пара на любой вогнутой поверхности, важное значение приобрела теория капиллярно-конденсационного гистерезиса, особенно в связи с тем, что необратимое поглощение в реальных системах встречается во много раз чаще, чем обратимое.

Если классическая теория капиллярной конденсации и сорбционного гистерезиса до недавнего времени базировалась исключительно на рассмотрении поведения единичных элементов пористого тела, то в последние десятилетия она значительно обогатилась в результате понимания роли взаимосвязи этих элементов, особенно в процессах испарения капиллярного конденсата.

Было показано, что положение и форма петли гистерезиса определяется не только геометрией пор, но и их взаимосвязью.

Это понимание пришло после того, как для описания капиллярной конденсации во взаимосвязанной системе пор была привлечена теория перколяции, которая позволила это описание перевести с качественного на количественный уровень. Поскольку в литературе это специфическое приложение теории перколяции почти не отражено, в настоящей главе уделено много внимания перколяционному описанию капиллярно-конденсационного процесса. Особенно ценным в нем является введение понятия перколяционного порога, который определяет начало массового опорожнения пор при десорбции.

Вместе с тем нельзя преувеличивать значение этого подхода, во-первых, потому что нередко встречающаяся полимодальность пористых тел ограничивает возможности перколяционного описания капиллярной конденсации, во-вторых, количественную характеристику связности пористого тела в виде функции координационного числа элементов или хотя бы его среднего значения пока не удается получить и это сказывается на точности описания капиллярной конденсации. Актуальным является также расширение типа используемых модельных решеток пористого тела, ближе отражающих его морфологию.

Поэтому недавно родившаяся перколяционная теория капиллярной конденсации, несомненно, будет в ближайшем будущем развиваться.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Киселев А.В.** // Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. — М.: Изд-во АН СССР, 1958. — С. 47.
2. **Аристов Б.Г., Карнаухов А.П., Киселев А.В.** // Журн. физ. химии. — 1962. — Т. 36. — С. 2486.
3. **Аристов Б.Г., Давыдов В.Я., Карнаухов А.П., Киселев А.В.** // Журн. физ. химии. — 1962. — Т. 36. — С. 2757.
4. **Avery R.G., Ramsay J.D.F.** // J. Coll. Interface Sci. — 1973. — Vol. 42. — P. 597.
5. **Джигит О.М., Киселев А.В., Неймарк И.Е.** // Журн. физ. химии. — 1954. — Т. 28. — С. 1804.
6. **Карнаухов А.П.** // Кинетика и катализ. — 1971. — Т. 12. — С. 1025, 1235.
7. **Thomson W.T.** // Phyl. Mag. — 1871. — Vol. 42. — P. 448.
8. **Everett D.H.** // Solid-Gas Interface. Ed. E.A. Flood. — N. Y.: Dekker, 1967. — Vol. 2. — P. 1055.
9. **Cohan L.H.** // J. Amer. Chem. Soc. — 1938. — Vol. 60. — P. 433; 1944. — Vol. 66. — P. 98.
10. **McBain J.W.** // J. Amer. Chem. Soc. — 1935. — Vol. 57. — P. 699.
11. **Barrer R.M., McKenzie N., Reay J.S.S.** // J. Coll. Sci. — 1956. — Vol. 11. — P. 479.
12. **Радушкевич Л.В.** // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. — 1952. — С. 1008.
13. **De Boer J H.** // Structure and properties of porous materials. — L.: Butterworths, 1958. — P. 68.
14. **Carman P.C.** // J. Phis. Chem. — 1953. — Vol. 57. — P. 56.
15. **Карнаухов А.П.** // Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. — М.: Изд-во АН СССР, 1958. — С. 71.
16. **Карнаухов А.П., Киселев А.В.** // Журн. физ. химии. — 1957. — Т. 31. — С. 2635.
17. **Карнаухов А.П.** Дис.... докт. хим. наук. — Новосибирск: Ин-т катализа, 1972. — 444 с.
18. **Жданов С.П.** // Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. — М.: Изд-во АН СССР, 1958. — С. 117.
19. **Жданов С.П.** // Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. — М.: Изд-во АН СССР, 1953. — С. 114.
20. **Barrer R.M., McLeod D.M.** // Trans. Faraday Soc. — 1954. — Vol. 50. — P. 980.
21. **Schofield R.K.** // Disc Faraday Soc. — 1948. — Vol 3. — P. 105.
22. **Kadlec O., Dubinin M.M.** // J. Coll. Interface Sci. — 1969. — Vol. 31. — P. 479.
23. **Burgess C.G. V., Everett D.H.** // J. Coll. Interface Sci. — 1970. — Vol. 33. — P. 611.
24. **Дерягин Б.В.** // Журн. физ. химии. — 1940. — Т. 14. — С. 137; 1957. — Т. 31. — С. 516.
25. **Broekhoff J.C.P., de Boer J.H.** // J. Catalysis. — 1967. — Vol. 9. — P. 8, 15; 1968. — Vol. 10. — P. 391.
26. **Брукгофф Й.К.П., Линзен Б.Г.** // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. — М.: Мир, 1973. — С. 23.
27. **Ahn W., Jhon M., Pak H., Chang S.** // J. Coll. Interface sci. — 1972. — Vol. 38. — P. 605.
28. **Broadbent S.R., Hammersley J.M.** // Proc. Camb. Phil. Soc. — 1957. — Vol. 53. — P. 629.
29. **Эфрос А.Л.** Физика и геометрия беспорядка. — М.: Наука, 1982. — 175 с.
30. **Wall G.C., Brown R.J.** // J. Coll. Interface Sci. — 1981. — Vol. 82. — P. 141.
31. **Everett D.H.** // Characterisation of porous solids. — L.: Soc. Chem. Ind., 1979. — P. 229.
32. **Efremov D.K., Fenelonov V.B.** // Pure Appl. Chem. — 1993. — Vol. 65. — P. 2209.
33. **Карнаухов А.П.** // Современные проблемы теории адсорбции. — М.: ПАИМС, 1995. — С. 273.

34. **Efremov D.K., Fenelonov V.B.** // React. Kinet. Catal. Lett. — 1989. — Vol. 40. — P. 177.
35. **Doe P.H., Haynes J.M.** // Characterisation of porous solids. — L.: Soc. Chem. Ind., 1979. — P. 253.
36. **Киселев А.В., Лукьянович В.М., Порай-Кошиц Е.А.** // Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. — М.: Изд-во АН СССР, 1958. — С. 161.
37. **Mason G.** // Characterisation of porous solids. — Amsterdam: Elsevier, 1988. — Vol. 39. — P. 323.
38. **Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.** // Успехи физ. наук. — 1975. — Т. 117. — С. 401.
39. **Broekhoff J.C.P., de Boer J.H.** // J. Catalysis. — 1967. — Vol. 9. — P. 8.
40. **Радушкевич Л.В.** // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. — 1952. — С. 1008.
41. **Melrose J.C.** // A. I. Ch. E. Journ. — 1966. — Vol. 12. — P. 986.
42. **Zhdanov V.P.** // Advances in catalysis. — 1993. — Vol. 39. — P. 1.
43. **Чмутов К.В.** // Коллоидн. журн. — 1948. — Т. 10. — С. 47; 1949. — Т. 11. — С. 44.
44. **Де Бур Я.** Динамический характер адсорбции. — М.: Издатинлит, 1962. — 290 с.
45. **Mason G., Mellor D.** // Characterisation of porous solids. — Amsterdam: Elsevier, 1991. — Vol. 62. — P. 41.
46. **Грег С., Синг К.** Адсорбция, удельная поверхность, пористость. — М.: Мир, 1984. — 310 с.

Глава 12

ИЗУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

12.1. Введение

Пористые материалы по многим своим свойствам отличаются от массивных твердых тел той же химической природы. Их плотность значительно ниже. Вследствие наличия пор их механические свойства, тепло- и электропроводность также иные. Для адсорбционных, каталитических и многих топохимических процессов очень важное значение имеют большая удельная поверхность, развитая в порах, а для кинетики этих процессов — размеры пор. Говоря о различных факторах, влияющих на активность катализаторов, Боресков [1] на первое место ставит химическую природу их поверхности, на второе — величину этой поверхности и на третье — их пористую структуру.

Можно сказать, что очень многие технологические и бытовые материалы, используемые человеком, а также природные материалы — минеральные и растительные — являются пористыми телами. Это, в первую очередь, адсорбенты и катализаторы, затем изделия порошковой металлургии, керамика, пластические материалы, ядерное топливо, руды, почвы и грунты, пигменты, изделия фармацевтики и косметики, бумага, фильтры, строительные материалы, древесина, шерсть и т.д.

Жизнедеятельность живых организмов также обеспечивается наличием чрезвычайно разветвленной сети сосудов-капилляров. По оценке, приведенной в [2], общая длина капилляров в человеческом организме достигает 100 000 км, а их поверхность — 6300 м^2.

По этим причинам изучение пористой структуры самых различных систем и объектов является важной задачей. В настоящей главе кратко изложены основные методы такого изучения в научных исследованиях и в рутинных измерениях, выполняемых в заводских лабораториях.

12.2. Объем пор, пористость

Общий объем пор может быть определен по максимальной величине адсорбции, находимой из изотермы адсорбции при давлении, близком к давлению насыщенного пара P_0. Как было сказано в гл. 11,

изотермы адсорбции для пористых тел подходят к оси P/P_0 под некоторым конечным углом. Поэтому экстраполяция конечного участка изотермы отсекает на оси $P/P_0 = 1$ отрезок, численно выражающий максимальную адсорбционную емкость пористого тела. Пренебрегая адсорбцией на внешней поверхности гранулы и допуская, что плотность адсорбата в порах равна его плотности в жидком состоянии, вычисляют общий объем пор.

Ошибки такого определения обусловлены отклонениями от принятых допущений:

1. При наличии в образце очень крупных пор конечный участок изотермы может загибаться вверх, причем этот загиб может быть не замечен, особенно если последние экспериментальные точки не находятся в непосредственной близости от оси $P/P_0 = 1$.

2. Если гранулы очень малы, адсорбция на их внешней поверхности может вносить заметный вклад. В большинстве случаев этот вклад незначителен, так как внешняя поверхность обычно составляет очень малую долю от внутренней.

3. Плотность адсорбата в крупнопористых системах действительно близка к плотности нормальной жидкости, в микропористых системах она может отличаться из-за стерических факторов и из-за силового поля близко расположенных стенок пор, влияющего на упаковку молекул.

4. В ультрамикропористых системах, особенно для адсорбатов с крупными молекулами, часть объема пор может оказаться недоступной или частично доступной для этих молекул.

Влияние некоторых из этих факторов может быть оценено на основе изучения отклонений от известного правила Гурвича [3], согласно которому величины адсорбции различных адсорбтивов (выраженные в виде объемов жидкости с нормальной плотностью) на данном адсорбенте должны быть равны. Как показывает сводка данных, приведенная в [4], объемы пор во многих мезопористых образцах, определенные с помощью более чем десяти адсорбтивов, совпадают в пределах нескольких процентов. Это можно объяснить тем, что в образцах не было как макропор, так и ультрамикропор, а ошибка, обусловленная отклонением плотности адсорбата от плотности нормальной жидкости, примерно одинакова для всех использованных адсорбтивов. С другой стороны, для микропористых адсорбентов расхождения в величинах предельных объемов были во много раз бóльшими. Объемы пор, определенные с помощью адсорбтивов с маленькими молекулами (вода, диоксид углерода), были значительно больше, чем в остальных случаях. Так,

для одного из микропористых силикагелей объем пор, определенный по диоксиду углерода, составлял 0,205 мл/г, по тетрахлориду углерода — 0,074 мл/г, по неопентану — 0,064 мл/г.

Более универсальным является метод определения объема пор по истинной $\rho_{ист}$ и кажущейся $\rho_{каж}$ плотности. Истинной называется плотность самого материала пористого тела, кажущейся — плотность его гранул. Если 1 г массы пористого тела разделить на $\rho_{ист}$, то получится объем материала, а 1 г, разделенный на $\rho_{каж}$, даст объем гранулы, приходящейся на единицу массы. Разность этих величин есть удельный объем пор

$$V_{п} = \frac{1}{\rho_{каж}} - \frac{1}{\rho_{ист}}. \qquad (12.1)$$

Истинную плотность берут из таблиц либо определяют пикнометрическим методом. Для этого пикнометр (либо адсорбционную ампулу) определенного объема после загрузки адсорбентом заполняют какой-либо смачивающей жидкостью, желательно с небольшими размерами молекул, например, водой или бензолом (или газом, например, гелием). Разность объемов пустого пикнометра (или ампулы) и вошедшего в него флюида (жидкости или газа) даст объем материала, а частное от деления массы навески на этот объем — истинную плотность.

В случае мезо-, макропористых систем полученные экспериментальные значения обычно близки к табличным. Для микропористых систем могут быть получены различия тем больше, чем больше размер молекул флюида. Это означает, что молекулы не могут заполнить ультрамикропоры и измеренная величина не может считаться истинной плотностью. Из-за ее преуменьшенного значения объем материала будет преувеличен и, следовательно, объем пор преуменьшен (12.1). Поэтому для микропористых систем наиболее пригоден так называемый гелиевый метод, в котором в качестве флюида используется гелий, а измерения его объема могут производиться на объемной адсорбционной установке (см. гл. 3). Западными фирмами выпускаются полуавтоматические гелиевые пикнометры, например, пикнометр 1310 фирмы "Майкромеритикс Инструмент" (США).

В качестве несмачивающей жидкости для пикнометрического определения кажущейся плотности используют ртуть. Последняя заполняет свободный (до поверхности гранул) объем пикнометра (или дилатометра, см. разд. 12.6.2). Разность объемов пустого пикнометра (дилатометра) и заполняющей его ртути дает объем гра-

нул, а частное от деления массы образца на этот объем — кажущуюся плотность. Объем ртути определяют взвешиванием пикнометра (дилатометра) до и после заполнения. Если образец содержит очень крупные макропоры, то при атмосферном давлении ртуть может входить в них и объем пор будет преуменьшен. Для уменьшения ошибок необходимо принимать меры, указанные в разд. 12.6.2 (описание поромера низкого давления).

Пористостью ε называют отношение объема пор $V_п$ к объему гранулы $V_г$

$$\varepsilon = \frac{V_п}{V_г} = \frac{1/\rho_{каж} - 1/\rho_{ист}}{1/\rho_{каж}} = 1 - \rho_{каж}/\rho_{ист}. \qquad (12.2)$$

Как показано в гл. 10, пористость является важным параметром при создании моделей пористых тел.

12.3. Средний размер пор

Средний размер пор может быть очень просто вычислен по соотношению объема пор $V_п$ и их поверхности. Для этого необходимо использование соответствующей модели пористого тела, выбор которой основан на изучении его морфологии.

Ранее наиболее часто применялась модель цилиндрических пор. Из соотношения объема цилиндра $(\pi d^2/4)l$, где d и l — его диаметр и длина, и его поверхности πdl следует

$$d = \frac{4V_п}{A}. \qquad (12.3)$$

Для модели плоскопараллельных щелевидных пор соотношение их объема $V_п = b(A/2)$ и поверхности $A = 2V_п/b$ дает возможность вычислить их среднюю ширину b:

$$b = \frac{2V_п}{A}. \qquad (12.4)$$

В глобулярной модели размеры пор имеют переменное значение (см. гл. 10). Однако их характерное значение в горле пор (диаметр вписанной окружности $d_г$) имеет вполне определенную величину по соотношению, не зависящему от типа упаковки (см. гл. 10, разд. 10.4.2):

$$d_г = \frac{2{,}8 \cdot V_п}{A}, \qquad (12.5)$$

где коэффициент 2,8, называемый фактором формы пор и вычисленный теоретически [5], был затем подтвержден экспериментально [6].

Аналогично, для модели продольно уложенных круглых стержней с $n = 6$, 4 и 3 величина фактора формы пор составляла 6,18, 6,05 и 6,15 соответственно, и средняя величина равна 6,13, т.е. для этой модели диаметр вписанной в сечение поры окружности

$$d = \frac{6{,}13 \cdot V_{\text{п}}}{A}. \qquad (12.6)$$

Нужно учесть, что при вычислении фактора формы пор для этих моделей принималось допущение о равенстве геометрической и доступной поверхности, что справедливо для малых значений d_m/D, где d_m— диаметр молекулы адсорбтива, с помощью которого измеряется удельная поверхность, D — диаметр глобул или стержней. При больших значениях этого соотношения недоступная для молекул поверхность вблизи точек контакта в глобулярной модели или линий контакта в модели круглых стержней становится относительно большой, что приводит к отклонениям от указанных величин фактора формы пор. Однако это предостережение может относиться лишь к микропористым системам, для которых величина $A_{\text{БЭТ}}$ также не может быть надежно определена.

12.4. Распределение объема пор по их размерам

Практически не существует пористых тел с совершенно одинаковыми размерами пор. Даже в редко встречающихся случаях однородных пористых тел размеры пор в разных частях системы различны. Например, в пачках игл при однородной их упаковке размеры пор изменяются от минимальных вблизи линий контакта игл (эти размеры определяются исключительно диаметром игл) до максимальных размеров сечений продольных каналов (см. рис. 10.8), причем размеры этих сечений и их форма зависят от размера игл и способа их упаковки. Поэтому, как сказано в предыдущем разделе, выбирают характерные размеры таких сечений, например, диаметр вписанной окружности. Поскольку упаковка игл в пачках почти всегда беспорядочна, форма сечений и их размер имеют очень большое число вариаций, а аппроксимация их размеров с помощью простых двумерных вписанных фигур встречает затруднения.

Аналогична ситуация и для глобулярных систем. Для них описание структуры пор между беспорядочно упакованными глобулами разного размера пока еще никому не удалось сделать. Еще хуже положение для систем из пластинчатых и полиэдрических частиц, для которых описание носит лишь качественный характер.

Из-за указанных сложностей практически всегда определение размера пор проводят не для самого пористого тела, а для заменяющей его модели. "Привязку" модели к реальному пористому телу делают, постулируя идентичность какого-либо свойства, зависящего от размеров пор в образце и модели. Такими свойствами могут быть адсорбционные, капиллярно-конденсационные, диффузионные, интрузионные (по интрузии смачивающих и несмачивающих жидкостей). В последующих разделах мы рассмотрим использование капиллярно-конденсационных и интрузионных свойств.

12.4.1. Капиллярная конденсация в модели, представляющей собой набор открытых цилиндрических капилляров

Для того, чтобы наиболее просто объяснить принцип использования капиллярной конденсации, рассмотрим процесс сорбции пара в наборе открытых цилиндрических капиллярах разного размера (рис. 12.1). При постепенном повышении давления пара на поверхности всех пор будет увеличиваться толщина t полимолекулярной пленки. Внутренняя поверхность этой пленки образует цилиндр, который принято называть корой. Ее радиус $r_к$ меньше радиуса цилиндрической поры r_p на величину t: $r_к = r_p - t$. Когда пар станет насыщенным по отношению к поверхности пленки в наименьшем из цилиндров, произойдет его спонтанное заполнение капиллярным конденсатом (вертикальный подъем изотермы). Это давление пара P определится уравнением Кельвина

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{\sigma V_m}{r_к RT}. \qquad (12.7)$$

При дальнейшем повышении давления пара толщина адсорбционной пленки во всех остальных капиллярах, кроме заполненного, будет увеличиваться вплоть до того момента, когда пар станет насыщенным по отношению к поверхности пленки в следующем по размеру капилляре и когда, следовательно, произойдет его спонтанное заполнение. Результативная изотерма сорбции для всех капилляров будет иметь вид, показанный на рис. 12.1, *б*. Обратный процесс десорбции начнется с наиболее широкого капилляра, за-

тем последовательно адсорбат будет испаряться из более узких капилляров. Начало спонтанного испарения адсорбата из каждого капилляра определяется уравнением Кельвина

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2\sigma V_m}{r_к RT}, \qquad (12.8)$$

в котором коэффициент 2 в правой части соответствует равновесию пара со сферическим мениском жидкого адсорбата в торцах каждого из капилляров. Ступенчатая десорбционная изотерма отличается

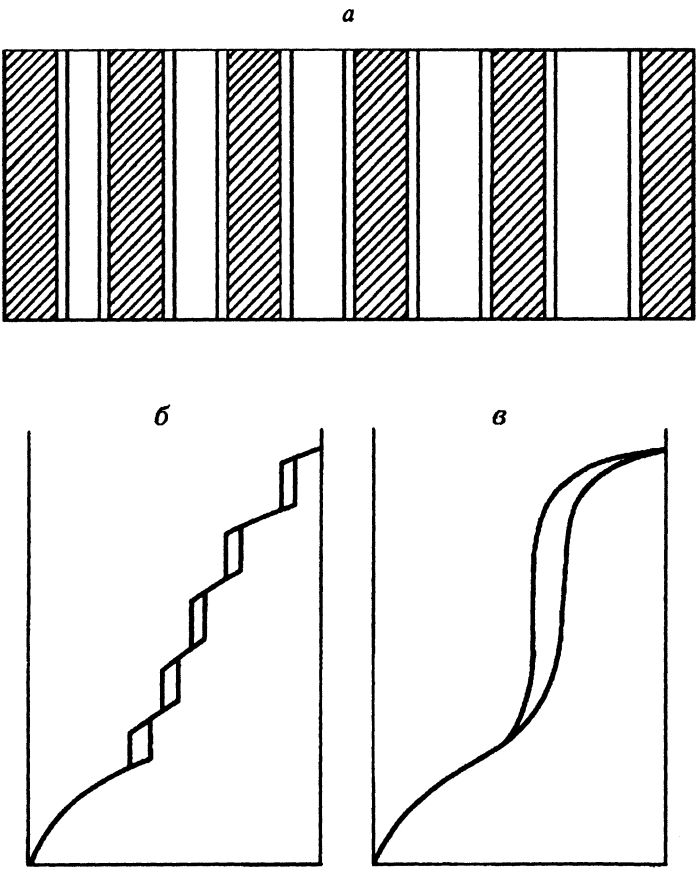


Рис. 12.1. Набор открытых цилиндрических капилляров разного размера с адсорбционной пленкой в них (*а*); изотерма сорбции для этого набора капилляров (*б*); изотерма сорбции при очень большом числе капилляров (*в*).

от адсорбционной вследствие различий в форме менисков в прямом и обратном процессах. При очень большом числе капилляров в такой модельной системе изотерма, включая капиллярно-конденсационный гистерезис, приобретает плавное очертание (рис. 12, *в*).

Практическое значение имеет обратная задача определения размеров капилляров из изотермы сорбции.

12.4.2. Выбор ветви изотермы

Для решения этой задачи в применении к рассмотренному в предыдущем разделе модельному адсорбенту можно использовать как адсорбционную (12.7), так и десорбционную (12.8) изотерму. Действительно, каждой точке изотермы в пределах гистерезиса соответствует свое значение P/P_0, из которого по одному из этих уравнений можно вычислить радиус капилляра r. Однако можно рассмотреть другую модельную систему, состоящую из совокупности как открытых, так и закрытых (пробиркообразных) капилляров. В такой системе капиллярная конденсация при каждом данном P/P_0 будет происходить в разных по размеру капиллярах — широких закрытых и узких открытых из-за различий в кривизне сферического и цилиндрического менисков. Поскольку решение обратной задачи предполагает неизвестным соотношение тех и других, адсорбционная ветвь гистерезиса не может быть использована для определения размеров капилляров в такой смешанной системе. При десорбции мениск в тех и других капиллярах имеет одинаковую сферическую форму и, следовательно, расчет их радиусов должен производиться по одному уравнению (12.8).

Можно показать, что и для других моделей пор ситуация аналогична. Более того, если даже рассматривать однородные модели, то их разнообразию, как это было видно

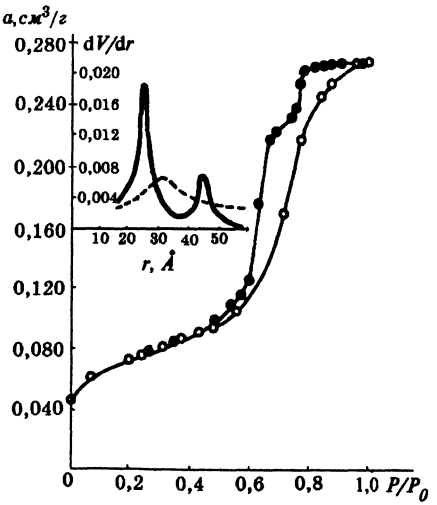


Рис. 12.2. Изотермы сорбции паров этанола на смеси из двух пластинок пористого стекла.

Вверху — кривые распределения, вычисленные по адсорбционной (штриховая линия) и десорбционной ветвям [7].

из гл. 11, отвечает разнообразная форма менисков при адсорбции и преимущественно одна форма мениска — полусферическая — при десорбции. Исключение составляет лишь модель плоскопараллельных щелевидных пор, для которой десорбционный мениск имеет цилиндрическую форму.

Экспериментальное доказательство этих соображений было дано Ждановым [7]. На рис. 12.2 изображены изотермы сорбции этанола на смеси из двух пластинок пористого стекла с разной пористой структурой. Как адсорбционная ветвь изотермы, так и вычисленная из нее кривая распределения размеров пор не давали никаких указаний на фактический бидисперсный характер смеси, в то время как десорбционная ветвь и соответствующая кривая распределения явно указывали на различную пористую структуру ее компонентов, причем размеры пор совпали с определениями, проведенными с отдельно взятыми компонентами.

Эти и другие аргументы [8], основанные на анализе капиллярной конденсации для различных моделей пор, привели в недавнем прошлом большинство исследователей к заключению, что для изучения пористой структуры предпочтение должно быть отдано десорбционной ветви изотермы. Однако этот анализ проводился для моделей независимых друг от друга пор. Взаимосвязь пор в реальных системах и применение соответствующих сеточных моделей внесли коррективы в это заключение, о чем будет сказано в разд. 12.5.

12.4.3. Схема классического расчета распределения размеров пор

Пока же рассмотрим классический вариант решения задачи расчета распределения объема пор по их размерам по десорбционной ветви изотермы на основе модели цилиндрических непересекающихся капилляров*. Подчеркнем еще раз, что этот расчет дает указанное распределение не для самого пористого тела, а для его модели.

Допущения расчета следующие:

1. Изотермы сорбции на реальном пористом теле и модели идентичны.

2. Мениск сорбата при десорбции имеет идеальную полусферическую форму, не искаженную влиянием силового поля стенок пор. Он образуется в коре — пространстве поры между поверхностью адсорбционной пленки.

* Расчет для модели непересекающихся щелевидных пор приведен в работах [9, 10].

3. Толщина адсорбционной пленки в поре не зависит от кривизны поверхности и такая же, как на непористом адсорбенте той же химической природы.

4. Зависимость давления насыщенного пара от радиуса кривизны поверхности адсорбционной пленки дается уравнением Кельвина (12.8).

5. Поверхностное натяжение жидкого сорбата не зависит от кривизны поверхности и такое же, как для плоской поверхности.

6. Плотность сорбата в порах такая же, как для нормальной жидкости.

Поскольку необходимо определить распределение объема пор в модели по их размерам, то эти два параметра рассчитываются из двух координат графика изотермы адсорбции, которая по первому допущению теперь принадлежит этой модели. Из ординаты изотермы вычисляют объем пор, из абсциссы — радиус кор $r_к$, из которого затем получают радиус пор r_p

$$r_p = r_к + t, \tag{12.9}$$

где t — толщина адсорбционной пленки.

12.4.4. Толщина адсорбционной пленки

Поскольку в методе капиллярной конденсации необходим учет сопутствующего процесса полимолекулярной адсорбции, важное значение приобретает определение вклада последней в общий сорбционный процесс. Этот вклад обычно оценивают в виде толщины адсорбционной пленки при разных относительных давлениях. Ее определяют либо из экспериментальных данных, либо теоретическим расчетом. По первому способу получают вспомогательную изотерму адсорбции пара на непористом, так называемом стандартном образце той же природы, и делением объема жидкого адсорбата $V_н$ при соответствующем давлении на удельную поверхность этого образца $A_н$ вычисляют t:

$$t = V_н/A_н. \tag{12.10}$$

О жесткости требования идентичности химической природы и о способах теоретической оценки t будет сказано в следующих разделах.

12.4.5. Стандартные образцы и стандартные изотермы

В последнее время во многих исследованиях адсорбции и текстуры адсорбентов и катализаторов стал широко применяться прием сравнения сорбционных свойств исследуемого образца и так называе-

мого эталонного (стандартного) образца (см. разд. 7.7). Естественно, что последний должен быть хорошо изучен и его параметры определены с максимально высокой точностью, желательно несколькими независимыми методами. Выбор стандартного образца, как сказано в гл. 7, определяется задачами исследования.

При изучении текстуры пористых тел стандартный образец должен быть непористым и иметь ту же химическую природу поверхности, что и исследуемый. Это требование является максимальным и при решении частных задач оно может быть значительно смягчено. Если, например, изучается структура микропор (см. гл. 13), допустимо наличие в стандартном образце крупных мезопор и макропор. При изучении мезопористости стандартный образец может иметь крупные макропоры. Эти требования исходят из того, что в стандартном образце не должно быть капиллярной конденсации в том интервале давлений, который используется в данном исследовании. Что касается второго требования (идентичность химической природы поверхности), то оно также может быть необязательным в тех случаях, когда адсорбтив не проявляет специфичности при адсорбции на поверхностях, имеющих разную химическую природу. Это относится к таким адсорбтивам, как аргон, криптон, азот, если объектами исследования не являются органические полимеры и корунд, а в случае азота — и дегидратированные кремнеземы (разд. 7.7.6).

Надо отметить, что поиск или синтез подходящих стандартных образцов, кропотливая работа по их тщательному исследованию, а также указанные выше оговорки могут значительно осложнить работу исследователя. Вполне достаточно, если вся эта работа будет сделана в одной или нескольких высококвалифицированных лабораториях или если будут тщательно сопоставлены известные литературные данные, или, наконец, если будет сделано то и другое. В результате может быть получена стандартная изотерма адсорбции данного адсорбтива для поверхности данной химической природы или для определенной группы поверхностей с близкими адсорбционными свойствами. Эта изотерма приобретает универсальный характер в том случае, если она охватывает максимально широкий интервал относительных давлений, начиная от самых малых, порядка тысячных долей единицы, до самых больших, близких к единице. Тогда она пригодна для изучения текстуры микропор, всего интервала мезопор и даже некоторой части макропор. Такая изотерма должна быть получена для непористых образцов, чтобы исключить вклад капиллярной конденсации во всем интервале P/P_0 или иметь этот вклад меньшим, чем ошибки измерений.

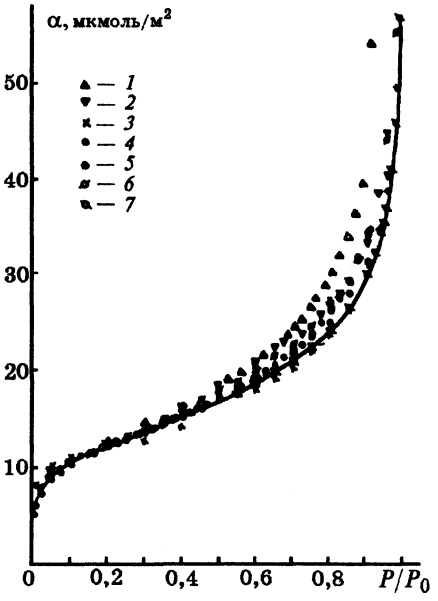


Рис. 12.3. Изотермы абсолютных величин адсорбции азота (77,5 K) на различных стандартных образцах.

Экеспериментальные точки нанесены по данным работ: *1* — [33], *2* — [34], *3* — [12, 35], *4* — [36], *5* — [4], *6* — [32], *7* — [15]. Сплошная кривая — универсальная стандартная изотерма адсорбции.

С этой точки зрения неприемлемо иногда встречающееся в практике исследований использование в качестве стандартных образцов так называемых "непористых" кремнеземов типа аэросила или мелкодисперсных "непористых" саж с удельной поверхностью иногда до 200 $м^2/г$. Хотя эти и подобные им образцы очень рыхло упакованы, тем не менее вблизи небольшого числа контактов их мелких частиц несомненно происходит капиллярная конденсация. Поэтому для получения стандартных универсальных изотерм должны быть использованы грубодисперсные образцы с удельной поверхностью порядка нескольких квадратных метров на грамм или, по крайней мере, данные, полученные для этих образцов, могут быть использованы для построения участков стандартной изотермы вблизи оси $P/P_0 = 1$.

Универсальная стандартная изотерма в весьма широком интервале давлений в настоящее время получена [11, 15] лишь для адсорбции азота при 77,5 K на гидроксилированном кремнеземе, оксиде и гидроксиде алюминия, порошках металлов* на основе сопоставления изотерм абсолютных величин адсорбции для многих стандартных образцов (рис. 12.3). Оказалось, что довольно значительный разброс точек в области средних и больших давлений наблюдался как раз для тех образцов, которые имели сравнительно большую поверхность, т.е. состояли из небольших частиц. По-

* Объединение адсорбционных данных для столь различных адсорбентов оказалось возможным благодаря малой специфичности адсорбции азота. В [4] все же указано на некоторое различие стандартных изотерм для гидроксилированного кремнезема и оксида алюминия.

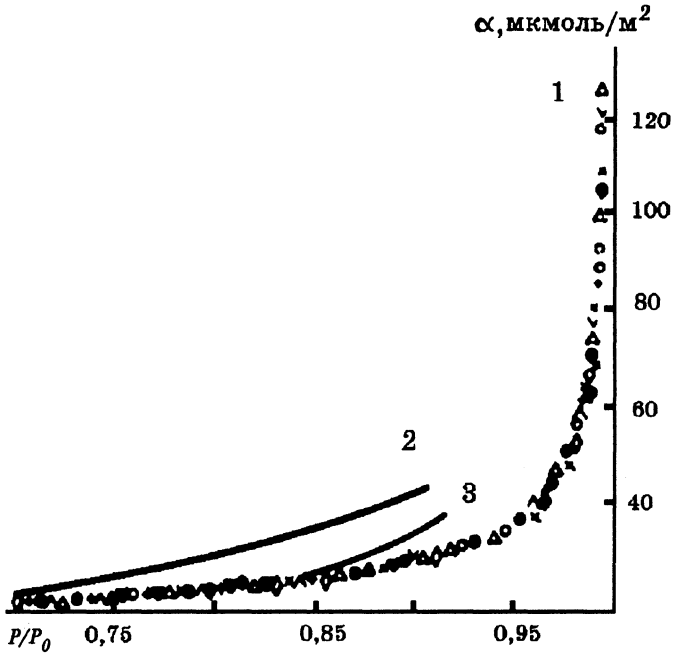


Рис. 12.4. Изотермы абсолютных величин адсорбции азота (77,5 K) в области больших P/P_0.
1 — [15]; *2* — [33]; *3* — [4].

вышенные величины адсорбции для них явно указывали на вклад капиллярной конденсации. Наиболее близкие значения величин адсорбции азота получены до $P/P_0 = 0{,}8$ [4, 12, 15, 35, 36], однако и для них наблюдались расхождения при $P/P_0 > 0{,}8$, поэтому в [15] было предпринято изучение адсорбции азота для 15 особо грубодисперсных образцов автоклавированных силикагелей, оксидов и гидроксидов алюминия, металлических порошков с удельной поверхностью 0,3—1,5 м^2/г. Из рис. 12.4 видно хорошее совпадение полученных экспериментальных точек в области высоких P/P_0 и отклонение от этой кривой данных, полученных в работах [4, 33] для $P/P_0 > 0{,}8$.

Эта кривая, вместе с усредненными результатами работ [4, 12, 15, 35, 36] (до $P/P_0 = 0{,}8$), дала универсальную стандартную изотерму адсорбции азота при 77,5 K в наиболее широком интервале давлений до $P/P_0 = 0{,}99$ (табл. 12.1). В таблице приведены значения не только средних толщин t адсорбционной пленки, необходимых для внесения поправок на полимолекулярную адсорбцию при

Таблица 12.1

Стандартные универсальные значения абсолютных величин адсорбции азота α, мкмоль/м², величин $\alpha_s = a/a_{0,4}$ и толщин адсорбционной пленки t, нм, при 77,5 К на непористых адсорбентах разной природы по данным работ [4, 11, 15]. $t = 0{,}03468\alpha$

P/P_0	α	α_s	t	P/P_0	α	α_s	t	P/P_0	α	α_s	t
0,001	4,0	0,26	0,139	0,20	12,4	0,80	0,430	0,60	18,9	1,22	0,655
0,005	5,4	0,35	0,187	0,22	12,7	0,82	0,440	0,65	20,0	1,29	0,694
0,01	6,2	0,40	0,215	0,24	13,0	0,84	0,451	0,70	21,3	1,38	0,739
0,02	7,7	0,50	0,267	0,26	13,3	0,86	0,461	0,75	22,7	1,47	0,787
0,03	8,5	0,55	0,295	0,28	13,6	0,88	0,472	0,80	24,4	1,57	0,846
0,04	9,0	0,58	0,312	0,30	13,9	0,90	0,482	0,85	26,8	1,73	0,929
0,05	9,3	0,60	0,323	0,32	14,2	0,92	0,492	0,90	30,2	1,95	1,05
0,06	9,5	0,61	0,329	0,34	14,5	0,94	0,503	0,91	31,4	2,03	1,09
0,07	9,7	0,63	0,336	0,36	14,8	0,96	0,513	0,92	32,6	2,10	1,13
0,08	10,0	0,65	0,347	0,38	15,1	0,98	0,524	0,93	34,6	2,23	1,20
0,09	10,2	0,66	0,354	0,40	15,5	1,00	0,538	0,94	35,6	2,30	1,23
0,1	10,5	0,68	0,364	0,42	15,8	1,02	0,548	0,95	37,2	2,40	1,29
0,12	10,8	0,70	0,375	0,44	16,1	1,04	0,558	0,96	41,1	2,65	1,43
0,14	11,3	0,73	0,392	0,46	16,4	1,06	0,569	0,97	46,3	2,99	1,61
0,16	11,6	0,75	0,404	0,50	17,0	1,10	0,590	0,98	57,4	3,70	1,99
0,18	11,9	0,77	0,413	0,55	17,8	1,14	0,617	0,99	80,0	5,16	2,77

Таблица 12.2

Стандартные универсальные значения абсолютных величин адсорбции аргона α, мкмоль/м², величин $\alpha_s = a/a_{0,4}$ и толщин адсорбционной пленки t, нм, при 77,5 К на гидроксилированном кремнеземе. Рассчитаны по данным работ [4, 37]. $t = 0{,}0291\alpha$

P/P_0	α	α_s	t	P/P_0	α	α_s	t	P/P_0	α	α_s	t
0,01	3,33	0,243	0,097	0,18	9,84	0,719	0,286	0,48	15,03	1,098	0,437
0,02	4,44	0,324	0,129	0,19	10,03	0,733	0,291	0,50	15,37	1,123	0,447
0,03	5,11	0,373	0,149	0,20	10,24	0,748	0,298	0,52	15,72	1,148	0,457
0,04	5,65	0,413	0,164	0,22	10,58	0,773	0,308	0,54	16,04	1,172	0,467
0,05	6,16	0,450	0,179	0,24	10,95	0,801	0,319	0,56	16,40	1,198	0,477
0,06	6,61	0,483	0,192	0,25	11,13	0,813	0,324	0,58	16,77	1,225	0,488
0,07	7,04	0,514	0,205	0,26	11,31	0,826	0,329	0,60	17,11	1,250	0,498
0,08	7,41	0,541	0,216	0,28	11,65	0,851	0,339	0,62	17,45	1,275	0,508
0,09	7,71	0,563	0,224	0,30	11,99	0,876	0,349	0,64	17,80	1,300	0,518
0,10	7,98	0,583	0,232	0,32	12,32	0,900	0,359	0,66	18,17	1,327	0,529
0,11	8,24	0,602	0,240	0,34	12,64	0,923	0,368	0,68	18,54	1,354	0,540
0,12	8,49	0,620	0,247	0,36	12,98	0,948	0,378	0,70	18,99	1,387	0,553
0,13	8,73	0,638	0,254	0,38	13,32	0,973	0,388	0,72	19,41	1,418	0,565
0,14	8,99	0,657	0,262	0,40	13,69	1,000	0,398	0,74	19,86	1,451	0,578
0,15	9,23	0,674	0,269	0,42	13,99	1,022	0,407	0,76	20,34	1,486	0,592
0,16	9,43	0,689	0,274	0,44	14,35	1,048	0,418	0,78	20,90	1,527	0,608
0,17	9,65	0,705	0,281	0,46	14,57	1,064	0,424				

$P/P_0 > 0{,}45$ (при меньших давлениях капиллярная конденсация азота, используемая в расчетах распределения размеров пор, не происходит, см. разд. 11.10), но и значения t при малых давлениях, а также значения абсолютных величин адсорбции α и относительных величин адсорбции α_s, которые могут быть использованы, соответственно, в t-методе, сравнительном методе и α_s-методе (см. разд. 7.7 и гл. 13).

Значительно меньше успехов достигнуто в получении стандартных изотерм для других адсорбтивов. В табл. 12.2 приведены данные для адсорбции аргона, рассчитанные из результатов работы [37], полученных при адсорбции (77,5 K) на гидроксилированном кремнеземе с удельной поверхностью 39 м^2/г, а в табл. 12.3 — для бензола, полученные в работах [38, 39] при 293,2 K на гидратированном кварце с удельной поверхностью 5,8 м^2/г и на графитированной саже с удельной поверхностью 7,6 м^2/г. Пока эти данные, по-видимому, не могут считаться достаточными для построения стандартных изотерм. Необходимо их сравнение с результатами других работ и, возможно, проведение дополнительных исследований с целью расширения интервала относительных давлений.

Таблица 12.3

Значения абсолютных величин адсорбции бензола α, мкмоль/м^2, величин $\alpha_s = a/a_{0,4}$ и толщин адсорбционной пленки t, нм, при 293,2 K на гидратированном кварце (5,8 м^2/г) и графитированной саже (7,6 м^2/г) по данным работ [38, 39]. $t = 0{,}0894\alpha$

P/P_0	Гидратированный кварц [38]			Графитированная сажа [39]		
	α	α_s	t	α	α_s	t
0,05	1,88	0,398	0,168	3,69	0,633	0,330
0,10	2,48	0,526	0,222	4,25	0,729	0,380
0,15	2,86	0,606	0,256	4,59	0,787	0,410
0,20	3,30	0,699	0,295	4,80	0,823	0,429
0,25	3,72	0,788	0,333	5,03	0,863	0,450
0,30	4,30	0,911	0,384	5,27	0,904	0,471
0,35	4,60	0,975	0,411	5,53	0,948	0,494
0,40	4,72	1,000	0,422	5,83	1,000	0,521
0,45	4,87	1,032	0,435	6,21	1,065	0,555
0,50	5,21	1,104	0,466	6,73	1,154	0,602
0,55	5,59	1,185	0,50	7,32	1,255	0,654
0,60	6,04	1,280	0,54	8,03	1,377	0,718
0,65	6,49	1,375	0,58	8,84	1,516	0,790
0,70	7,16	1,517	0,64	9,73	1,669	0,870
0,75	7,94	1,696	0,71	10,74	1,842	0,960
0,80	9,73	2,062	0,87	11,86	2,034	1,06
0,85	11,86	2,513	1,06	13,31	2,283	1,19
0,90	14,88	3,153	1,33	16,11	2,763	1,44

12.4.6. Теоретическое вычисление толщины адсорбционной пленки

Теоретическая оценка толщины адсорбционной пленки сделана несколькими авторами. Использовав уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции на непористых адсорбентах Френкеля — Хелси — Хилла,

$$\left(\frac{a}{a_m}\right)^n = -\frac{k}{\lg\left(P/P_0\right)}, \qquad (12.11)$$

где a/a_m — количество монослоев при данном P/P_0, Пирс [12] нашел его константы для разных адсорбтивов, в частности, для азота при 196 °С $n = 2{,}75$, $k = 1{,}305$. Переход от величины a/a_m к толщине пленки не представляет затруднений, если известны размеры молекул и принято допущение об их упаковке в адсорбционном слое. Для азота получено [40]: $t = 0{,}354\ a/a_m$.

Де Бур и сотр. [13], представив уравнение изотермы Гаркинса и Юры [14] для адсорбции азота в форме

$$\lg\left(P/P_0\right) = 0{,}034 - \frac{13{,}99}{t^2}, \qquad (12.12)$$

получили зависимость величин t от P/P_0, очень близкую к найденной ими экспериментально в широком интервале P/P_0 от 0,1 до 0,75.

В численных адсорбционных экспериментах [41] используют уравнение Хелси [60] — де Бура [61] для толщины адсорбционной пленки азота

$$t = 0{,}354\left[\frac{5}{\ln\left(P_0/P\right)}\right]^{1/3}. \qquad (12.13)$$

12.4.7. Расчет распределения размеров пор

Если определение радиуса кор (12.8) в пределах указанных допущений не вызывает затруднений и некоторые различия в оценке r_p (12.9) в разных работах вызваны лишь разными способами оценки t, то определение соответствующих объемов пор оказалось не столь простым. Расчет был бы весьма прост, если бы десорбционные объемы можно было бы прямо отнести к объемам освободившихся при десорбции пор. Существенное осложнение вносит наличие на стенках пор полимолекулярной пленки, толщина которой по мере десорбции непрерывно уменьшается и в десорбированный для дан-

ной стадии объем входит, следовательно, не только капиллярный конденсат, испарившийся из рассматриваемой группы пор, но и адсорбтив, покинувший ранее опорожненные поры в результате утончения адсорбционной пленки.

Несколько разработанных методов расчета (обзор их дан в [4]) различаются способами учета именно этой части десорбированного объема. В одних из них [16] он рассчитывается из поверхности ΔA освобожденных от капиллярного конденсата пор. В свою очередь ΔA определяется на основе известного для цилиндра соотношения $\Delta A = 2\Delta V/r$, где ΔV — объем освободившихся пор. В других [17, 18] в качестве параметров расчета используют как суммарную длину освобожденных пор, так и их поверхность. Наконец, в третьем, наиболее последовательном, с нашей точки зрения, расчете Робертсу [19] удалось вообще избежать введения этих двух параметров. Идея этого расчета исходит из того, что объемы двух разных цилиндров относятся как квадраты их радиусов. Поскольку на всех стадиях десорбции известны как радиусы пор, так и изменяющиеся в процессе десорбции радиусы кор, то, учитывая изменяющееся соотношение квадратов этих радиусов, можно вычислить объемы покидающего поры адсорбтива как за счет испарения капиллярного конденсата, так и за счет уменьшения толщины адсорбционной пленки.

Рассмотрим более подробно методику этого расчета. В модифицированном Грегом и Сингом [4] расчете весь диапазон радиусов пор от 10 до 1,7 нм (основания для выбора минимального радиуса см. в разд. 11.10.1) разбит на 13 интервалов. Чтобы в этих интервалах промежутки относительного давления были более равномерными, радиусы от 10 до 4 нм имеют промежутки $\Delta r = 1$ нм; от 4 до 2,5 нм — 0,5 нм; от 2,5 до 1,7 нм — 0,2 нм. Начало десорбции, отнесенное к радиусу пор 10 нм, соответствует для адсорбции азота при 77 К $P/P_0 = 0{,}899$. Если при этом давлении точка попадает в области гистерезиса на наклонный участок изотермы, следует расчет начинать с более высоких P/P_0. Имея это в виду, рассмотрим последовательность расчета в более общем виде, предоставляя исследователю возможность самостоятельного выбора начала расчетов и интервалов радиусов пор, причем не только для азота, но и для любого другого адсорбтива.

Выбор исходной точки расчета определяется началом снижения десорбционной ветви изотермы (рис. 12.5, *а*). Если величины адсорбции на изотерме выразить в мл нормального жидкого адсорбтива, то исходная точка отвечает полному объему пор V_{P_0} в 1 г образца. На параллельно строящемся графике интегральной поро-

граммы отмечается точка V_{P_0}, r_{P_0} (рис. 12.5, *б*). Следующая точка изотермы соответствует десорбции из первой группы пор радиусом от r_{P_0} до r_{P_1}. Разность ординат двух точек есть объем испарившегося сорбата; это объем кор первой группы ΔV_{K_1}. Чтобы получить объем пор этой группы, нужно воспользоваться указанным соотношением

$$\frac{\Delta V_{P_1}}{\Delta V_{K_1}} = \frac{\bar{r}_{P_1}^2}{\left(\bar{r}_{P_1} - t_1\right)^2} = Q_1. \qquad (12.14)$$

Коэффициент Q введен для упрощения последующих формул. Отсюда

$$\Delta V_{P_1} = \Delta V_{K_1} \cdot \frac{\bar{r}_{P_1}^2}{\left(\bar{r}_{P_1} - t_1\right)^2} = \Delta V_{K_1} \cdot Q_1, \qquad (12.15)$$

где $\bar{r}_{P_1}$ есть средний радиус пор первой группы. Отметим, что величины t берутся при давлении, соответствующем концу рассматриваемого этапа десорбции, поскольку именно конец этапа определяет потерю адсорбата в соответствующей группе пор.

Объем пор, оставшихся после первого этапа десорбции

$$V_{P_1} = V_{P_0} - \Delta V_{P_1}. \qquad (12.16)$$

Таким образом, вторая точка интегральной кривой имеет координаты V_{P_1}, r_{P_1}.

При переходе ко второй группе пор нужно учесть, что десорбируемый объем состоит не только из объема конденсата, покинувшего эту группу пор (т.е. объема коры в этой группе), но и из

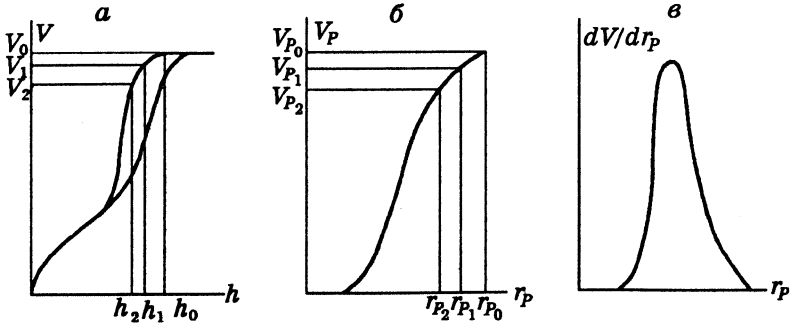


Рис. 12.5. Изотермы адсорбции с капиллярно-конденсационным гистерезисом (*а*) и соответствующие ей интегральная (*б*) и дифференциальная (*в*) кривые распределения. *h* на рис. *а* означает P/P_0.

объема сорбата, десорбированного из первой группы за счет уменьшения толщины адсорбционной пленки и соответствующего увеличения объема коры.

Чтобы при проведении дальнейшего расчета не запутаться в обозначениях, авторы [4] вводят для величин V_K, t и Q двойной индекс ij, где i указывает на номер (с начала десорбции) рассматриваемой группы пор, а j — на номер этапа, в котором в этой группе указанные величины приняли соответствующее значение. Например, величина V_{K22} означает объем второй группы кор к концу второго этапа, а V_{K12} — общий объем первой группы кор также к концу второго этапа. Тогда общая потеря сорбата порами первой и второй группы составит в обоих этапах

$$\Delta V_2 = \Delta V_{K22} + \Delta V_{K12}, \tag{12.17}$$

поскольку приращение объема кор происходит за счет десорбции из пор. Отсюда, объем второй группы кор

$$\Delta V_{K22} = \Delta V_2 - \Delta V_{K12}. \tag{12.18}$$

Поскольку к концу второго этапа отношение объема пор к объему кор первой группы изменилось и стало равным

$$\frac{\Delta V_{P_1}}{\Delta V_{K_{12}}} = \frac{\bar{r}_{P_1}^2}{\left(\bar{r}_{P_1} - t_{12}\right)^2}, \tag{12.19}$$

то

$$\Delta V_{K_{12}} = \frac{\Delta V_{P_1}}{Q_{12}} \tag{12.20}$$

и тогда

$$\Delta V_{K_{22}} = \Delta V_2 = \frac{\Delta V_{P_1}}{Q_{12}}. \tag{12.21}$$

Переходим от объема кор второй группы к объему пор

$$\Delta V_{P_2} = \Delta V_{K_{22}} \cdot Q_{22} = Q_{22}\left(\Delta V_2 - \frac{\Delta V_{P_1}}{Q_{12}}\right). \tag{12.22}$$

Второй индекс j у объема пор не ставится, поскольку эта величина не зависит от этапа десорбции. Аналогично, для третьей группы пор

$$\Delta V_{P_3} = Q_{33}\left(\Delta V_3 - \frac{\Delta V_{P_2}}{Q_{23}} - \frac{\Delta V_{P_1}}{Q_{13}}\right). \qquad (12.23)$$

Общая формула для объема данной n-й группы пор

$$\Delta V_{P_n} = Q_{nn}\left[\Delta V_n - \sum_{i=1}^{i=n-1} \frac{\Delta V_{P_i}}{Q_{in}}\right]. \qquad (12.24)$$

Точки интегральной кривой получают последовательным вычитанием:

$$\Delta V_{P_n} = V_{P_0} - \sum_{i=1}^{i=n} \Delta V_{P_i}. \qquad (12.25)$$

Однако каждая точка интегральной порограммы дает суммарный объем пор, имеющих размер менее заданной величины, и поэтому не отражает вклада пор данного размера в этот объем. Этот вклад может быть определен графическим дифференцированием интегральной кривой. Для этого из различных точек интегральной кривой проводят касательные и тангенс угла их наклона откладывают в функции от радиуса пор. Получают дифференциальную кривую (рис. 12.5, *в*), из которой четко видно: а) интервал размеров пор для данного пористого тела; б) однородность (узкий вытянутый пик) или разнородность (широкий растянутый пик) пористой структуры; в) преобладающий размер пор, соответствующий максимуму дифференциальной кривой (точке перегиба интегральной кривой). Дифференциальную кривую можно также построить, откладывая отношения $\Delta V_P/\Delta r_P$ в функции от $\bar{r}_P$ для каждого этапа расчета, а затем соединяя точки плавной кривой.

12.4.8. Уточнения классического расчета

Подробное изложение в предыдущем разделе классического расчета пористой структуры имело целью показать на примере модели цилиндрических пор принципы использования капиллярной конденсации и методику учета сопутствующей полимолекулярной адсорбции. Уточнения расчета, которые были сделаны в недалеком прошлом, имели целью снять некоторые допущения, перечисленные в начале этого раздела.

Уравнения Кельвина (12.7) и (12.8), как сказано в разд. 11.10.2, относятся к равновесию пара с чистой жидкой фазой, имеющей искривленную поверхность, и игнорируют тот факт, что жидкость в порах находится в силовом поле твердого тела. Поэтому распространенный взгляд, что кривизна поверхности равновесного мениска жидкости в поре в любой точке одинакова, верен только при допущении об отсутствии влияния силового поля твердого тела. В действительности влияние твердого тела приводит к различию кривизны мениска в разных его точках.

Де Бур и Брукгоф [20] предложили следующее выражение для радиуса цилиндрических кор, образующихся при испарении капиллярного конденсата при данном P/P_0

$$r_p - t_e = -\frac{2\sigma V_m}{RT\ln(P/P_0)} - \frac{\int_{t_e}^{r} 2F(t)\left(r_p - t\right)\mathrm{d}t}{\left(r_p - t_e\right)RT\ln(P/P_0)}, \qquad (12.26)$$

где t_e— толщина адсорбционной пленки в цилиндрическом капилляре радиуса r_p; $F(t)$ отражает изменение термодинамического потенциала адсорбированной фазы по сравнению с термодинамическим потенциалом нормальной жидкости в зависимости от расстояния от поверхности адсорбента; эта функция вычисляется из экспериментальных данных по адсорбции пара на эталонном адсорбенте. Так, для адсорбции азота на большинстве твердых тел зависимость t от P/P_0 хорошо описывается уравнением [21]:

$$\lg(P/P_0) = 0{,}1682\ \exp(-0{,}1137) - 16{,}11t^{-2} \qquad (12.27)$$

и выражение для $F(t)$ имеет вид

$$F(t) = -RT\ln(P/P_0) = 2{,}303RT\,[16{,}11t^{-2} - \\ - 0{,}1682\ \exp(-0{,}1137t)]. \qquad (12.28)$$

В уравнении (12.26) толщина адсорбционной пленки t_e в цилиндрическом капилляре зависит не только от P/P_0, но и от радиуса капилляра; она больше, чем на плоской поверхности и тем больше, чем меньше r_p. Де Бур и Брукгоф нашли способ оценить t_e, рассмотрев изменение свободной энергии при переносе вещества из паровой в адсорбционную фазу, имеющую цилиндрическую поверхность. Конечная формула их вывода имеет вид

$$-RT\ln(P/P_0) - F(t) = \sigma V_m(r_p - t_e). \qquad (12.29)$$

Подставление значений R, T, σ, V_m и $F(t)$ из (12.28) для адсорбции азота при 77 К дает

$$\lg(P/P_0) - 16{,}11t_e^{-2} + 0{,}1682\exp(-0{,}1137t_e) = \frac{2{,}025}{r_p - t_e}, \quad (12.30)$$

где t_e является функцией P/P_0 и r_p.

Как видно из уравнения (12.26), первый член правой части дает классическое выражение Кельвина зависимости $r_p - t_e$ от P/P_0, а второй член представляет собой поправку для учета влияния силового поля твердого тела на радиус кривизны десорбционного мениска. При этом интегрирование по расстоянию от поверхности адсорбционной пленки до оси капилляра отражает изменение потенциала твердого тела с этим расстоянием.

Подставление $F(t)$ из (12.28) в (12.26), использование соответствующих численных констант для азота и интегрирование дает окончательное выражение, пригодное для практических расчетов [21]:

$$r_p - t_e = \frac{4{,}05}{\lg(P_0/P)} + \frac{1}{(r_p - t_e)\lg(P_0/P)}\left\{32{,}22\left[\frac{r_p}{t_e} - 1 - \ln\frac{r_p}{t_e}\right] - \right.$$

$$\left. -2{,}964\exp(-0{,}1137t_e)\left[r_p - t_e - 8{,}795\right] - 26{,}05\exp(-0{,}1137r_p)\right\}. \quad (12.31)$$

Совместное решение при помощи ЭВМ уравнений (12.30) и (12.31) дает возможность найти зависимость радиуса опорожняющихся пор от давления пара.

Дальнейшее уточнение в развитую теорию внесли Дерягин и Чураев [22], учтя в модели щелевидных пор влияние на сорбированную фазу силового поля противоположных стенок поры. Действительно, по мере удаления от одной стенки ее потенциал уменьшается, но возрастает потенциал противоположной стенки. Этот эффект тем больше, чем уже пора.

Уточнение внесено также с учетом зависимости величин поверхностного натяжения от радиуса кривизны мениска r (см. разд. 11.10.3). Вводя зависимость σ от $r_p - t_e$ в уравнения (12.30) и (12.31) и решая их совместно, Дубинин и сотр. в серии работ [23, 24, 76, 77, 78] дали наиболее точный метод расчета размеров непересекающихся цилиндрических пор.

Из рис. 12.6 видно, что учет в классическом расчете (кривая I) силового поля стенок пор (кривая II) и, в дополнение к этому, изменения поверхностного натяжения (кривая III) приводят к существенному сдвигу кривых распределения.

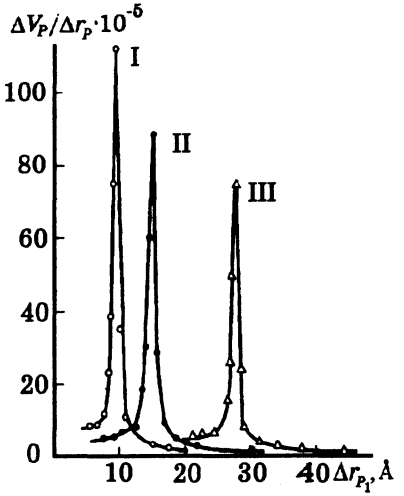


Рис. 12.6. Дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам для алюмосиликатного катализатора (модель непересекающихся цилиндрических капилляров).

I — расчет по классическому методу; II — расчет с учетом силового поля стенок пор; III — расчет с дополнительным учетом изменения величины поверхностного натяжения [23, 24].

12.4.9. Недостатки классического расчета

Как было видно из предыдущих разделов, методика классического расчета распределения размеров пор хорошо отработана, в нее внесен ряд уточнений. На ее основе построены программы автоматизированных расчетов в таких фирменных приборах, как Диджисорб-2500 и 2600 и Карло Эрба, в которых использован вариант расчета, предложенный Барретом, Джойнером и Халендой [17]. Однако эта методика имеет два принципиальных недостатка. Первый заключается в том, что она использует лишь две модели пор — непересекающихся цилиндрических капилляров и щелевидных пор. Как было видно из гл. 9 и 10, лишь для небольшого числа реальных пористых тел эти модели годятся. Поэтому применение этой модели к другим пористым телам в общем случае должно считаться необоснованным или, по крайней мере, грубо приближенным. Правда, Доллимор и Хил [25] предложили свой вариант расчета для глобулярной модели, однако их метод пока не используется в практике и нуждается в дальнейшем усовершенствовании [26]. Главное затруднение в разработке расчетов для других моделей состоит в сложности учета вклада полимолекулярной адсорбции из-за более сложных геометрических соотношений объема и поверхности в них.

Более распространена интерпретация классических расчетов в их приложении к глобулярной модели, предложенная Карнауховым и Киселевым [27]. Поскольку в глобулярных системах при десорбции образуется приблизительно полусферический мениск в

горлах пор, можно считать, что расчеты по десорбционной ветви изотермы с применением формулы (12.8) дают возможность грубой оценки размера этих горл как радиуса вписанной в них окружности. Приближенность этой оценки обусловлена тем, что, во-первых, форма мениска в горле поры несколько отличается от полусферической, и, во-вторых, в расчетах используется соотношение объема и поверхности пор, присущее цилиндрическим каналам; в межглобулярном пространстве это соотношение иное.

Второй, очень существенный недостаток классических расчетов обусловлен тем, что они построены на модели независимых друг от друга капилляров. Их взаимосвязь (см. разд. 11.11.6) заставила радикально изменить интерпретацию десорбционного процесса в пористых системах. Этот вопрос подробнее будет рассмотрен в последующих разделах настоящей главы.

В этой связи кажется мало обоснованным прецизирование классических расчетов, проводимое во многих работах и позволяющее в большинстве случаев делать лишь небольшие уточнения, тогда как неадекватное использование модели пористого тела и неучет взаимосвязи пор приводят к значительным ошибкам, которые могут достигать нескольких десятков процентов. Тем не менее, в предыдущих разделах была достаточно подробно изложена широко применяемая методика этих расчетов, чтобы, во-первых, показать хронологию развития этой области, и, во-вторых, полагая, что основы этой методики могут быть в дальнейшем использованы при разработке более обоснованных расчетов на моделях взаимосвязанных пор, близких к реальным системам. Ведь и в этих расчетах придется учитывать суммарный адсорбционный и капиллярно-конденсационный потенциал пористого твердого тела, а также уточненные величины поверхностного натяжения.

12.4.10. Вопрос о корректности расчетов с точки зрения обратимости капиллярной конденсации

Практически всегда расчеты пористой структуры проводятся с использованием области капиллярно-конденсационного гистерезиса. Как было показано в гл. 11, в большинстве реальных пористых тел конденсация пара в порах и его испарение происходят спонтанно, т.е. необратимо. Это дало основание некоторым исследователям (см., например, [28, 29]) подвергнуть сомнению законность применения термодинамического уравнения Кельвина к расчетам пористой структуры, поскольку это уравнение может быть применено лишь к обратимым процессам.

Однако Карнаухов [8] показал, что спонтанной стадии всегда предшествует равновесие пара с жидким мениском и конечные стадии этого равновесия, непосредственно предшествующие спонтанному процессу, могут быть использованы для оценки тех размеров пор, которые ответственны за последующие скачкообразную конденсацию или испарение.

Позднее к тому же выводу пришли Эверетт [30], а также Грег и Синг [4]. Что касается второго параметра кривой распределения — объема пор — то для его определения не имеет никакого значения механизм заполнения пор.

12.4.11. Выбор сорбтива

Выбор сорбтива [8] можно сделать на основе анализа физических констант уравнения (12.8). Из него следует, что снижение давления насыщенного пара адсорбтива над вогнутым мениском при данном размере пор определяется соотношением

$$\Delta P = K\frac{\sigma V_m}{T}, \qquad (12.32)$$

где K — коэффициент пропорциональности. ΔP тем больше, чем больше поверхностное натяжение и мольный объем адсорбтива и чем меньше температура опыта. При оптимальном соотношении этих величин (наибольшем ΔP) капиллярная конденсация происходит при наименьшем относительном давлении. Это, во-первых, снижает в ряде случаев вклад полимолекулярной адсорбции, сопутствующей капиллярной конденсации, и, следовательно, уменьшает соответствующие поправки. Для тетрахлорида углерода этот вклад существенно меньше, чем для азота, хотя для *н*-гексана из-за больших абсолютных величин адсорбции он почти одинаков. Во-вторых, в соответствии с теорией капиллярной конденсации, петля

Таблица 12.4.

Некоторые физические константы сорбтивов [8]

Сорбтив	σ, дин/см	V_m, мл/моль	*TK*	$\sigma V_m/T$
Азот	8,88	34,7	77	3,95
Аргон	13,20	28,53	87,5	4,30
Вода	72,80	18,06	293	4,49
Метанол	22,60	40,42	293	3,12
Этанол	22,75	58,39	293	4,54
Тетрахлорид углерода	26,75	96,54	293	8,72
н-Гексан	18,43	130,76	293	8,22
Бензол	28,88	88,86	293	8,76

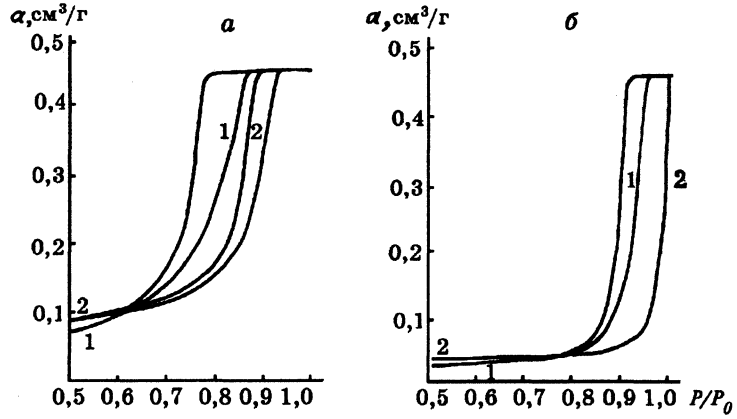


Рис. 12.7. Сравнение капиллярно-компенсационого гистерезиса для сорбции паров тетрахлорида углерода (*1*) и азота (*2*) на образцах аэросилов АГ-1 (*а*) и АГ-2 (*б*).

гистерезиса, будучи смещенной на изотерме влево, является более широкой [7]. Это особенно важно при исследовании широкопористых материалов, для которых характерен узкий гистерезис, почти вплотную примыкающий к оси $P/P_0 = 1$ и его ширина может стать соизмеримой с экспериментальными ошибками в определении равновесного давления.

В табл. 12.4 приведены величины $\sigma V_m/T$ для некоторых адсорбтивов. Из нее видно, что максимальное значение они имеют для тетрахлорида углерода, гексана и бензола и эти величины значительно меньше для азота и аргона, часто используемых для изучения структуры пористых тел.

На рис. 12.7 дано сравнение капиллярно-конденсационного гистерезиса для CCl_4 и N_2 на двух образцах спрессованных аэросилов АГ-1 и АГ-2, из которых второй был более широкопористым, чем первый. Для АГ-1 гистерезис на изотерме адсорбции CCl_4 оказался значительно шире, чем для N_2, и смещен влево. Образец АГ-2 оказался настолько крупнопористым, что для изотермы адсорбции азота, очень близкой к оси $P/P_0 = 1$, гистерезис не мог быть экспериментально измерен — обе его ветви практически слились в одну кривую*. Зато гистерезис на изотерме адсорбции тетрахлорида углерода имел вполне четкую форму [8].

* Сравнительно низкая экспериментальная точность измерений адсорбции азота в этой области обусловлена, помимо других причин, нестабильностью температуры жидкого азота в сосуде Дьюара.

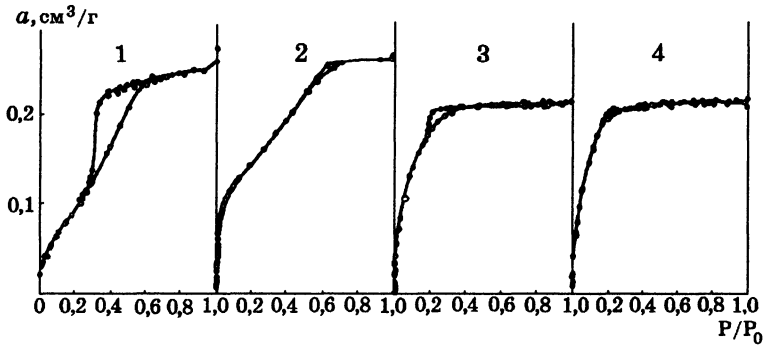


Рис. 12.8. Изотермы адсорбции паров воды (*1*), метанола (*2*), бензола (*3*) и гептана (*4*) на тонкопористом силикагеле *А* [31].

По этим причинам азот и аргон, очень часто используемые для определения удельной поверхности твердых тел, не могут служить столь же универсальными сорбтивами для изучения их пористой структуры. Для этой цели, особенно в случае широкопористых адсорбентов, более подходящими сорбтивами являются перечисленные выше органические вещества. Кстати, измерение их адсорбции при комнатной температуре — экспериментально более простая задача, чем измерение адсорбции N_2 при 77 К.

При исследовании структуры тонкопористых адсорбентов выбор сорбтива может определяться другими факторами. Имея выгодные физические константы, сорбтив все же может оказаться непригодным для оценки структуры таких пористых тел по той причине, что его молекулы могут оказаться столь крупными, что практически весь объем пор будет заполнен в собственно адсорбционном процессе; для капиллярной конденсации не останется места и гистерезис не будет получен. Рис. 12.8 хорошо иллюстрирует сказанное. Изотерма адсорбции гептана (молекулы которого велики) на тонкопористом силикагеле *А* не имеет гистерезиса, изотерма сорбции воды имеет четкий гистерезис, позволяющий рассчитать структуру пор этого адсорбента. Менее удобны для таких расчетов изотермы адсорбции метанола и бензола с небольшим гистерезисом.

12.5. Использование теории перколяции для изучения текстуры пористых тел

В предыдущих разделах были подробно описаны классические методы изучения текстуры пористых тел, основанные на моделях независимых пор в них, чаще всего — независимых цилиндрических

капилляров. Однако, как показано в гл. 10 и 11, кроме геометрической модели элементов пористого тела должна быть принята модель связи этих элементов. Учет связи элементов дает возможность более корректно описать комплекс адсорбционно-капиллярных явлений и, следовательно, решить обратную задачу — из изотермы сорбции найти параметры структуры пор модели, близкие к параметрам реального пористого тела. В настоящем разделе будет показано, как практически теория перколяции позволяет расчет характеристик пористой структуры в модели сделать более достоверным, какие ограничения он имеет и как различаются результаты расчета по моделям независимых и взаимосвязанных пор. Надо сказать, что эти расчеты пока находятся в начальной стадии развития, но это стартовое состояние должно быть описано для того, чтобы показать: а) что эти расчеты могут дать; б) какова в них необходимость; в) каковы возможности для их дальнейшего развития.

12.5.1. Использование адсорбционной ветви гистерезиса для расчета распределения размеров полостей

В гл. 11 было указано на обычно делаемое допущение о том, что адсорбционная ветвь изотермы для модели сферических полостей — круглых окон не зависит от взаимосвязи пор. Тогда из относительного давления пара в области гистерезиса можно вычислить размер сферической полости, учтя толщину адсорбционной пленки. Вероятно, для приблизительного расчета такое допущение приемлемо, хотя надо отдавать себе отчет в том, что наличие окон в полости должно влиять на кривизну поверхности коры, и тем больше, чем больше число окон и чем больше их относительный размер. Из-за отсутствия корректной теории капиллярной конденсации на несплошных вогнутых поверхностях указанное допущение является вынужденным (см. разд. 11.11.5).

В этой связи следует указать и на то, что расчет размеров полостей в решеточной модели пригоден лишь для губчатых структур, для которых такая модель наиболее подходяща. Однако нельзя считать корректным его применение к глобулярным системам, как это предлагается делать в работе [42], поскольку поверхность полостей (и соответствующих пор) в таких системах является выпуклой и, следовательно, капиллярная конденсация в принципе не может в них происходить. Капиллярная конденсация в таких системах, по крайней мере в правильных упаковках глобул, как описано в гл. 11, происходит на седловидном мениске у мест контакта глобул и спонтанное заполнение полости зависит не от ее размеров, а от размера и числа

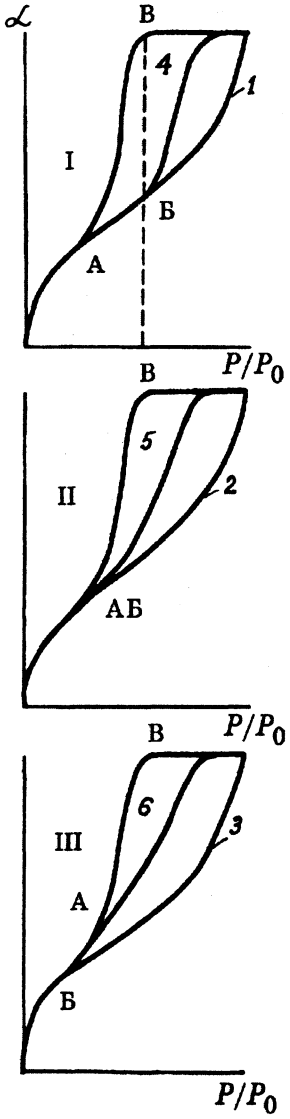


Рис. 12.9. Взаимное положение изотерм абсолютных величин адсорбции на непористых (кривые *1—3*) и пористых (кривые *4—6*) адсорбентах в трех возможных случаях.

горл, поскольку эти два параметра определяют момент слияния седловидных менисков и последующий спонтанный процесс*.

Из вышесказанного следует, что адсорбционная ветвь изотермы позволяет, не прибегая к теории перколяции, приблизительно оценить распределение объема полостей по их размерам. Для этого, используя уравнение Кельвина и зависимость толщины адсорбционной пленки от относительного давления, последовательно вычисляют для каждого взятого давления пара в области гистерезиса, начиная с малых величин, во-первых, средний размер сферических полостей в выбранном интервале (ось абсцисс интегральной кривой) и, во-вторых, их общий объем с нарастающим итогом (ось ординат). При этом используется обычное допущение о том, что жидкий сорбат в полостях имеет плотность нормальной жидкости.

Такой расчет является тривиальным и может возникнуть лишь вопрос о том, с какого относительного давления его начинать. На рис. 12.9 изображены три возможных варианта относительного расположения точки начала гистерезиса А и точки начала капиллярной конденсации Б. Для того, чтобы выделить точку Б, на рисунках показана изотерма адсорбции на непористом адсорбенте той же природы. В случаях I и III эти две точки не совпадают. Очевидно, что для рассматриваемой модели возможны ситуации, показанные на рисунках I и II; ситуация, изображенная на

* В случайных упаковках, возможные модели которых показаны на рис. 10.4 в гл. 10 [43], для спонтанного заполнения полости необходимо предварительное слияние нескольких седловидных менисков.

рис. III, нереальна, так как расхождение изотерм на непористом и пористом адсорбенте до начала гистерезиса указывает на обратимую капиллярную конденсацию, которая в этой модели не имеет места*. Отсюда ясно, что расчет распределения размеров полостей необходимо начинать в общем случае не с нижней точки гистерезисной петли, а с точки Б начала спонтанного заполнения полостей. Для выполнения этого требования необходимо найти эту точку, сделав сравнение с изотермой адсорбции на непористом адсорбенте.

Графическим дифференцированием интегральной кривой получают дифференциальную кривую распределения объема полостей по их радиусам.

12.5.2. Использование десорбционной ветви гистерезиса для расчета распределения размеров горл

Теорию перколяции для расчета распределения размеров горла пор впервые использовали Уолл и Браун [42], а вслед за ними Неймарк [44] и Жданов, Фенелонов, Ефремов [45, 46]. Допущения расчета, принятые в этих работах, следующие:

1. Экспериментальная изотерма адсорбции полностью идентична изотерме адсорбции на используемой модели адсорбента. Это допущение отвечает одному из главных принципов моделирования: модель и объект должны иметь идентичность хотя бы по одному из их свойств (см. гл. 10).

2. Геометрическая форма элементов модели: сферические полости, связываемые друг с другом круглыми окнами. Весь объем пор развит только в полостях.

3. Связь элементов модели имеет равномерно-случайный характер, а решетка очень велика. Это позволяет для описания десорбции из модели применить теорию перколяции.

4. Кривизна мениска капиллярного конденсата связана с относительным давлением пара уравнением Кельвина или уравнением Брукгофа — де Бура [20].

5. В работах [42, 44] принято также явно не оговоренное, но выявляемое из хода расчетов допущение о том, что минимальный размер полостей в модели больше максимального размера окон.

Идея расчета [42] состоит в том, что для любой точки изотермы десорбции может быть рассчитана доля полостей, освободившихся от капиллярного конденсата, а из перколяционной кривой найдена соответствующая ей доля "проницаемых" окон, имеющих

* Изотермы подобного типа наблюдаются для глобулярных систем и для систем из продольно упакованных игл.

размер, равный или больше того, которому отвечает относительное давление пара для этой точки. В результате доля освободившихся полостей может быть сопоставлена с минимальным размером тех окон, которые обеспечили десорбцию из этих полостей, т.е. получена интегральная кривая. Ее отличие от интегральных кривых, получаемых классическим методом, состоит в том, что на оси ординат откладывается не объем освобожденных полостей, а их численная доля, и, во-вторых, тем, что максимальный размер "десорбирующих" окон неизвестен. Напомним, что в классическом методе, пригодном для модели независимых друг от друга пор, определяется весь интервал размеров, освобожденных от конденсата пор от самых больших до самых малых, соответствующих данной точке десорбционной кривой. Сказанное будет ясно из рассмотренного ниже порядка расчета интегральной кривой.

Расчет [42] начинается с трансформации изотермы адсорбции. Непосредственно измеряемые величины адсорбции a (ось ординат) заменяются на их доли от общего адсорбированного объема для адсорбционной $E_a = a_a/a_{max}$ и десорбционной $E_d = a_d/a_{max}$ ветвей соответственно (рис. 12.10). Доля объема пор, освободившихся от сорбата при десорбции (освободившихся не полностью — на их стенках остается адсорбционная пленка), может быть выражена соотношением

$$1 - E_d = \frac{P_h \cdot N \cdot \bar{V} - P_h \cdot N \cdot \bar{V} \cdot E_a}{N \cdot \bar{V}}, \qquad (12.33)$$

где P_h — численная доля полостей, освободившихся от капиллярного конденсата при относительном давлении $h = P/P_0$, N — общее число полостей, $\bar{V}$ — средний объем одной полости. Смысл этого выражения легко понять, если учесть, что первый член в числителе есть общий объем полностью освободившихся от капиллярного конденсата и полимолекулярной адсорбции полостей, второй член — объем оставшегося в них адсорбата после испарения капиллярного конденсата и десорбции адсорбата с полимолекулярной пленки в ранее освободившихся полостях. Разность между

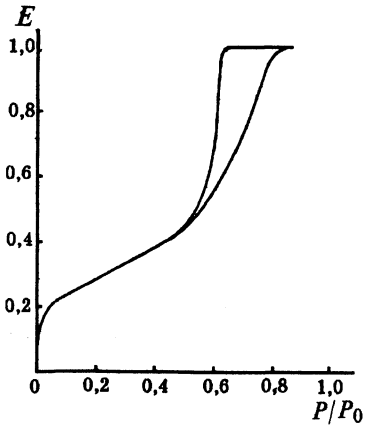


Рис. 12.10. Перестроенная изотерма сорбции азота при 77 К на образце оксида тория (по данным работы [42]).

этими членами представляет собой объем десорбированного сорбата $(1-E_d)N \cdot \overline{V}$, где $1-E_d$ находится из десорбционной изотермы.

Особого внимания требует расшифровка члена числителя $P_h N \cdot \overline{V} E_a$. Он представляет собой объем оставшегося в порах сорбата только в том случае, если адсорбционная ветвь во всем интервале относительных давлений, приходящемся на десорбционную ветвь гистерезиса, выражает величину только адсорбции, т.е. только тогда, когда точка Б (рис. 12.9, I) лежит правее штриховой линии, опущенной из точки В, а это возможно в том случае, если минимальный размер полостей больше максимального размера тех окон, которые обеспечивают перколяционную проницаемость*. Иначе говоря, кривые распределения размеров этих окон и размеров полостей не должны накладываться друг на друга.

Хотя имеются примеры подобной ситуации, и для них рассматриваемое допущение правомочно, нередко встречаются другого рода случаи, когда необратимая капиллярная конденсация начинается при давлениях меньших, чем давление, соответствующее началу десорбции. Это означает наличие в системе полостей меньшего размера, чем максимальный размер окон, т.е. перекрывание распределений тех и других. Методика расчета для такой ситуации предложена в работе [46]. Другой выход из положения заключается во введении поправки на полимолекулярную адсорбцию [вместо члена $P_h N \overline{V} E_a$ в уравнении (12.33)], основанной на экспериментальных данных, полученных на непористом адсорбенте той же природы. Ее величина a_{pa} рассчитывается по формуле

$$a_{pa} = \alpha \cdot A, \tag{12.34}$$

где α — абсолютная величина адсорбции на непористом адсорбенте при соответствующем P/P_0, A — удельная поверхность исследуемого образца. При этом, однако, утрачивается возможность сокращения члена $N \cdot \overline{V}$ в числителе и знаменателе уравнения (12.33), и расчет будет иметь более сложный характер.

Продолжая расчет, авторы из уравнения (12.33) находят численную долю P_h освободившихся полостей

$$P_h = \frac{1 - E_d}{1 - E_a} \tag{12.35}$$

и из перколяционной кривой (рис. 11.21) получают среднее число проницаемых окон на одну полость или по рис. 11.20, задаваясь

* Обращаем внимание на смысл конца фразы. В приводимом ниже примере к началу десорбции 20 % окон (они имели максимальный размер) были заблокированы. Следовательно, в этом сравнении они не участвуют.

определенной величиной координационного числа решетки, находят численную долю проницаемых окон при рассматриваемом относительном давлении, соответствующем определенному по уравнению Кельвина минимальному размеру этих окон.

Повторяя эту процедуру от верхней точки гистерезиса до его начала, получают интегральную кривую численной доли проницаемых окон в зависимости от их минимального размера (рис. 12.11) или интегральную кривую среднего числа проницаемых окон на одну полость также в зависимости от их минимального размера (рис. 12.12). Эти кривые являются интегральными, поскольку количественная характеристика окон (их доля или среднее число) идет с нарастающим итогом, начиная от минимального размера самых широких проницаемых окон до самых узких.

Возможно построение и другого типа интегральных кривых, более напоминающих таковые в классическом методе для модели независимых пор. На оси ординат в этом случае откладывается доля освободившихся полостей (с нарастающим итогом), вычисляемая по (12.35) в зависимости от размера окон, открывающих им дос-

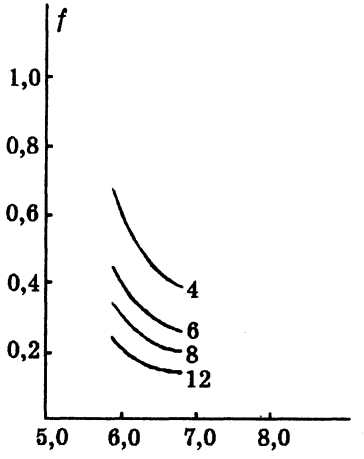


Рис. 12.11. Интегральная кривая распределения численной доли окон f, ответственных за перколяционную проницаемость в зависимости от их размера для указанных на рисунке координационных чисел решетки для оксида тория [42].

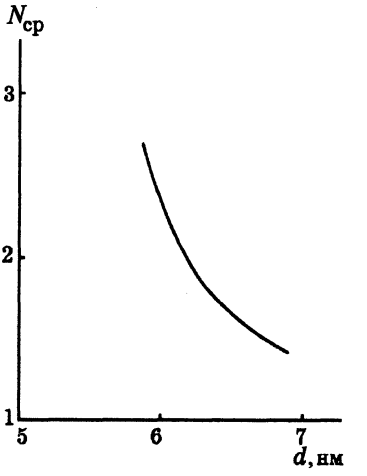


Рис. 12.12. Интегральная кривая распределения среднего числа проницаемых окон на одну полость в зависимости от их размера для оксида тория [42].

туп в паровую фазу. Дифференциальные кривые получаются из интегральных обычными способами.

Следует обратить внимание на то, что показанные на рисунках интегральные кривые расположены в весьма узком интервале размеров проницаемых окон. Это объясняется вовсе не особенностями пористой структуры взятого для примера образца оксида тория, а присущими перколяционному методу ограниченными возможностями. Дело в том, что в нем начальная точка расчета — верхняя точка сорбционного гистерезиса — соответствует размеру тех окон, "открытие" которых (в пороге перколяции) положило началу проницаемости системы, т.е. образованию бесконечного кластера. Но при бóльших P/P_0 (до порога перколяции) в решетке образовывались проницаемые окна большего, чем в пороге перколяции размера, однако они были заблокированы. Размер этих окон (кроме того, что они больше критических окон в пороге) неизвестен, их характеристика не может быть получена из десорбционной кривой. При снижении относительного давления становятся проницаемыми окна меньшего размера, часть которых присоединяет соответствующие полости к бесконечному кластеру. Перколяционная кривая дает возможность количественно охарактеризовать размер только этих, увеличивающих проницаемость решетки окон, а также найти долю освобождающихся при этом полостей. Но и в пределах перколяционной кривой не все окна таких полостей могут быть охарактеризованы. Поскольку испарение конденсата из каждой полости модельной решетки происходит (при образовании бесконечного кластера) только через одно наиболее широкое окно, остальные не принимают в нем участия и, следовательно, их размер останется неизвестным. Если по рассмотренной выше причине из характеристики выпадают наиболее широкие окна, то здесь, наоборот, — более узкие.

Чтобы проиллюстрировать возможности и ограничения перколяционного метода, обратимся к примеру изучения пористой структуры оксида тория [42]. Как видно из рис. 12.10, десорбционная ветвь изотермы адсорбции азота лежит в интервале P/P_0 от 0,61 до 0,48, что соответствует интервалу диаметров проницаемых окон, вычисленных по модифицированному уравнению Кельвина (методика Брукгофа и де Бура [20]), от 6,9 до 5,85 нм. При снижении давления от верхней до нижней точки гистерезисной петли произошло последовательное "открытие" окон в решетке именно такого размера и оно обеспечило полное испарение капиллярного конденсата из образца. Доля этих окон по мере десорбции возрастала от 1,4 до 2,7 в среднем на каждую полость (см. рис. 12.12). Более наглядно возрастание доли проницаемых окон можно видеть в решетках разной коор-

Таблица 12.5

Численная доля окон в разных интервалах их размеров для оксида тория, рассчитанная по данным работы [42]

Z	Доля окон, %, в интервале, нм		
	> 6,9	5,85—6,9	< 5,85
4	39	28	33
6	25	20	55
8	18	16	66
12	12	11	77

динации (см. рис. 12.11). Если из них взять решетку $Z = 6$, по-видимому, наиболее вероятную для моделирования реального образца, то видно, что к началу десорбции (верхняя точка гистерезиса) уже 25 % окон стало проницаемыми, но они пока не могли обеспечить испарение конденсата. Размер этих наибольших окон, число которых равно одной четверти, неизвестен и принципиально не может быть определен перколяционным методом. Из рисунка видно, что принимало участие в испарении конденсата лишь 20 % — одна пятая часть всех окон. Остальные, преимущественно меньшие по размеру окна, — их 55 %, т.е. более половины — не участвовали в процессе испарения и, значит, также не могут быть охарактеризованы. Таким образом, только одна пятая часть всех окон для этого образца (если его представляет указанная решеточная модель) получила характеристику их размеров методом, использующим теорию перколяции. Размеры остальных 80 % окон неизвестны. Соответствующие доли для других решеток приведены в табл. 12.5.

Этот пример показывает, что перколяционный метод имеет весьма ограниченные возможности, зато небольшого объема информацию, полученную с его помощью, можно считать ближе к достоверной (конечно, в случаях обоснованного его применения). В этой связи укажем, что классический метод, основанный на модели независимых цилиндрических капилляров, дает ложное представление о том, что в этом образце имеется не 20 (для $Z = 6$), а все 100 % пор указанного выше размера и никаких других пор большего или меньшего размера в нем нет.

Поэтому ценность перколяционного метода в том, что он приблизил к пониманию истинной картины испарения конденсата в системе взаимосвязанных пор и, во-вторых, показал, насколько велика доля пор, существующая в пористом теле, которая до сих пор игнорировалась классическим методом. Отметим также, что перколяционный метод позволил выявить (на примере расчета для образца оксида тория) ложность информации, даваемой классическим методом о преобладающем размере пор внутри указанного интервала*. Дифференцирование интегральной кривой, полученной по

* Т.е в интервале 5,85—6,9 нм, поскольку для расчета этим методом использовались те же пределы P/P_0 десорбционной ветви.

этому методу, приводит к значению преобладающего размера пор 6,5 нм, тогда как по данным перколяционного метода в этом интервале не может быть максимума кривой распределения, что видно из кривых на рис. 12.11. Скорее всего, этот максимум лежит в области более мелких пор, т.е. для $d_{пор} < 5{,}85$ нм. Все сказанное приводит к выводу, что классический метод дает ложное распределение всех размеров пор, тогда как перколяционный — более достоверное, но лишь для малой части всех пор.

Вместе с тем следует признать, что, кроме ограниченности информации, перколяционный метод в современном его состоянии имеет ряд недостатков:

1. Пригодность лишь для пористых тел определенной морфологии, а именно, губчатых структур.

2. Невозможность описания структур, состоящих из малого числа элементов, в частности, полимодальных структур, если число пор в агрегатах невелико.

3. Затруднительность выбора координационного числа решетки, близкого к среднему координационному числу исследуемого образца, определение которого пока еще нельзя считать разработанным.

Вероятно, в преодолении этих недостатков может состоять дальнейшее развитие данного метода, причем особенно перспективным должно быть его сочетание с другими независимыми методами, которые могут дать дополнительную информацию, недоступную перколяционному методу.

Что касается первого из перечисленных недостатков, то возможности метода могут быть значительно расширены, если решетки построить из элементов другой формы (см. разд. 10.5). Впрочем, решетка из сферических полостей и круглых окон может быть применена, например, для глобулярных структур, если исключить использование адсорбционной ветви изотермы для оценки размера межглобулярных полостей и ограничиться только расчетами размеров окон из десорбционной ветви. Применение уравнения Кельвина к десорбционной ветви в этом случае дает возможность приблизительно оценить размеры этих окон-горл.

12.6. Ртутная порометрия

12.6.1. Основы метода

Другим альтернативным методом измерения размеров пор является ртутная порометрия. Она основана на принудительном введении (интрузии) ртути в поры твердого тела.

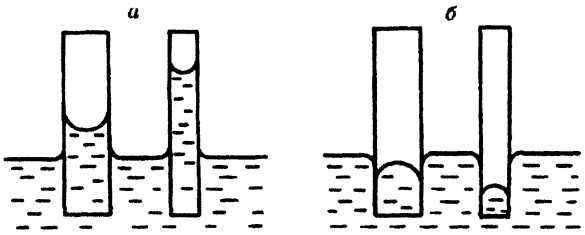


Рис. 12.13. Профили менисков смачивающей (*а*) и несмачивающей (*б*) жидкостей в цилиндрических или щелевидных порах разного размера.

Поведение жидкости в пористых материалах зависит от ее взаимодействия с твердым телом, т.е. от действия поверхностных сил. Это взаимодействие характеризуется краевым углом θ. Если $\theta < 90°$ — жидкость по отношению к данному твердому телу называется смачивающей, если $\theta > 90°$ — несмачивающей (рис. 12.13). Мениск смачивающей жидкости в капиллярах имеет вогнутую форму, жидкость под мениском находится под отрицательным давлением (разд. 11.10.1), величина которого выражается высотой ее подъема в капилляре (рис. 12.13, *а*). Именно поверхностные силы вызывают сокодвижение в растениях, подъем жидкости от корней до листьев. Другие примеры — подъем керосина по фитилю в лампе, подъем грунтовых вод в почвах.

Мениск несмачивающей жидкости, наоборот, имеет выпуклую форму, жидкость под ним находится под положительным давлением, мерой которого является опускание жидкости в капилляре (рис. 12.13, *б*). Разность давлений в газовой и жидкой фазах, разделенных искривленным мениском, в общем случае выражается уравнением Юнга — Лапласа

$$\Delta P = \sigma\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right), \qquad (12.36)$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости, r_1 и r_2 — главные радиусы кривизны мениска. Для частных случаев сферического и цилиндрического менисков, соответственно

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r}, \qquad (12.37)$$

$$\Delta P = \frac{\sigma}{r}. \qquad (12.38)$$

Чтобы ртуть вошла в цилиндрический капилляр или щелевидную пору и ее уровень сравнялся с уровнем плоской поверхности жидкости, необходимо приложить давление, выражаемое уравнениями (12.37) и (12.38) соответственно, причем r является радиусом сферического или цилиндрического мениска ртути. Для того, чтобы от радиуса мениска перейти к радиусу цилиндрической поры r_p или полуширине $b/2$ щелевидной поры, необходимо рассмотреть геометрическое соотношение обоих радиусов. Как видно из рис. 12.14

$$\begin{aligned} r_p &= r \cdot \cos\alpha = -r \cdot \cos(180 - \alpha) = -r \cdot \cos\theta, \\ b/2 &= r \cdot \cos\alpha = -r \cdot \cos(180 - \alpha) = -r \cdot \cos\theta, \end{aligned} \tag{12.39}$$

где θ — краевой угол для ртути на материале данной природы.

Из уравнений (12.37)—(12.39) следует:

$$\Delta P = -\frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{r_p}; \quad \Delta P = -\frac{\sigma \cdot \cos\theta}{b/2}, \tag{12.40}$$

т.е.

$$r_p = -\frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{\Delta P}; \quad b/2 = -\frac{\sigma \cdot \cos\theta}{\Delta P}. \tag{12.41}$$

Эти уравнения известны под названием уравнений Уошберна [47]. Они выражают зависимость давления, необходимого для введения несмачивающей жидкости в капилляр, от его радиуса или от полуширины щели, от природы жидкости (через величину σ) и природы твердого тела (через величину θ). Для ртути при комнатной температуре разными исследователями получено значение σ от 466 до 485 дин/см, а значение θ для материалов разной природы варьировало от 135 до 180°. Но для большинства из них этот интервал уже — от 135 до 150° [48]. Однако было показано, что столь большой разброс для этих величин в значительной мере объясняется использованием для измерений ртути, содержащей примеси. Конечно, было бы идеально для каждого исследования пористой структуры проводить параллельные измерения краевого угла на материале данной при-

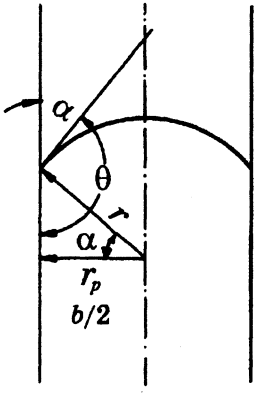


Рис. 12.14. Соотношение радиуса r сферического или цилиндрического менисков и радиуса r_p цилиндрической поры или полуширины $b/2$ щелевидной поры.

роды. Однако это потребовало бы монтажа специальной аппаратуры и дополнительных затрат времени. Кроме того, в большинстве случаев требуется проводить относительные определения пористой структуры для серии образцов с неизменной природой поверхности. Тогда ошибка измерений при использовании одного значения θ составляет постоянную величину и не имеет значения.

В большинстве работ применяют $\sigma = 480$ дин/см и $\theta = 140°$. При этих значениях формулы (12.41) принимают вид

$$r_p(\text{нм}) = \frac{7550}{P};\ b/2\,(\text{нм}) = -\frac{3775}{P}. \qquad (12.42)$$

Эти выражения являются приближенными, поскольку в них использованы постоянные значения σ и θ, а вместо разности давлений ΔP — абсолютное манометрическое давление (в атм). Кроме того, в них пренебрегается дополнительным давлением, создаваемым переменной в ходе опыта высотой столбика ртути в капилляре (см. далее). Только при очень малых давлениях, когда ртуть входит в широкие поры и опыт ведут в так называемом поромере низкого давления, эта величина имеет существенное значение и она входит в расчеты.

Еще раз подчеркнем, что указанные выше соотношения относятся к модели непересекающихся цилиндрических или щелевидных пор, т.е. их применение фактически дает представление не о реальной структуре пор в твердом теле, а о структуре пор в заменяющей его модели, ртутная порограмма для которой и экспериментальная порограмма на исследуемом образце идентичны. Поэтому различие структуры пор модели и реального образца зависит от того, насколько модель отличается от оригинала.

12.6.2. Экспериментальная методика

Измерения пористости методом ртутной порометрии состоят в помещении образца в ртуть и последовательном повышении давления над ней с одновременным измерением объема вдавленной ртути. Эти операции осуществляются в специальных приборах — ртутных поромерах. Поскольку давление в них достигает нескольких тысяч атмосфер, ампулу с образцом помещают в герметически изолированную стальную бомбу, заполняемую гидравлической жидкостью — специальным маслом, подаваемым от насоса и мультипликатора. Первоначально создаваемое в насосе давление многократно увеличивается в поршневом мультипликаторе. Обычно используют двухпоршневую модель, в которой поршень низкого давления большего диаметра

предварительно сжимает жидкость, которая затем "дожимается" в цилиндре высокого давления меньшего диаметра и уже оттуда поступает в бомбу. Бомба имеет манометры, позволяющие с достаточной точностью измерять давление. В современных конструкциях используются полупроводниковые тензометрические датчики давления.

Образец загружают в дилатометр — прибор, в котором измеряют объем вдавленной ртути по понижению ее уровня в калиброванном стеклянном капилляре или калиброванной стеклянной трубке. В разных конструкциях в основном используют два способа измерения уровня ртути — омический и емкостный. На рис. 12.15 показан дилатометр, принадлежащий к первому типу [49]. Ампула *1*, в которой находится образец, присоединяется к измерительному капилляру *9* на шлифе. Внутри капилляра натянута петля *4* из тонкой ($d \sim 0{,}1$ мм) платино-иридиевой проволоки, концы которой закреплены на головке *6*; к ее клеммам присоединена проволока, замыкающая цепь на мосте Уитстона, помещенном снаружи прибора. Понижение уровня ртути в капилляре при ее вхождении в поры обнажает проволочки, т.е. увеличивает сопротивление цепи. Калибровочные опыты позволяют прямо сопоставить объем ушедшей из капилляра ртути с увеличением сопротивления.

Емкостный дилатометр, устанавливаемый на современных поромерах, представляет собой коаксиальный конденсатор в виде стеклянной калиброванной трубки и двух обкладок, одной из которых является ртуть внутри трубки, другой — металлическая (платина, никель) фольга снаружи. Изменение уровня ртути вызывает изменение емкостного сопротивления, измерение которого позволяет определить объем вдавленной ртути. Соотношение этих двух величин также определяется калибровкой. Емкостный метод оказался более точным, чем омический.

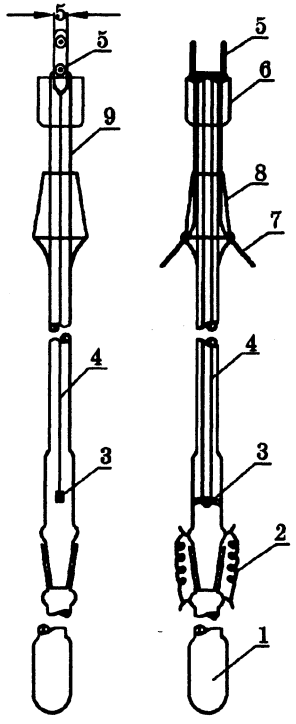


Рис. 12.15. Схема дилатометра.

1 — ампула; *2* — скрепляющие пружинки; *3* — стеклянное седло; *4* — петля из платино-иридиевой проволоки; *5* — металлические контакты; *6* — головка из оргстекла; *7* — выходные контакты петли; *8* — шлиф; *9* — калиброванный капилляр.

Перед проведением опыта образец тренируется с помощью форвакуумного и диффузионного насосов до давления ~0,1 Па ($7 \cdot 10^{-4}$ торра). Если тренировка недостаточна, оставшийся в порах воздух сжимается во время опыта и оказывает в некоторых случаях существенное противодавление, искажая результаты.

Проведение экспериментов по интрузии ртути в бомбе обычно проводится, начиная с атмосферного давления до давления ~3 тыс. атмосфер, что соответствует радиусу пор в принятой модели от 2,5 до 7500 нм. Более широкие поры можно измерить, используя давление менее 1 атм, т.е. проводя опыты в вакуумных условиях. Это выполняется в отдельных стеклянных установках, называемых поромерами низкого давления. В них давление газовой среды измеряется ртутными U-манометрами либо электрическими манометрами разной конструкции. Даже при самой тщательной откачке прибора минимальное давление интрузии определяется высотой столбика ртути в дилатометре — именно под таким давлением находится образец при проведении измерений. Если принять среднюю высоту столбика ртути 200 мм, то согласно уравнению (12.42) максимальный радиус цилиндрических пор составит величину порядка 30 000 нм (30 мкм). В работе [50] был использован наклонный дилатометр специальной конструкции, и тогда удалось значительно расширить интервал измеряемых пор. После проведения измерений в поромере низкого давления дилатометр с образцом переносится в бомбу для измерений при более высоком давлении. В некоторых конструкциях поромеры низкого и высокого давления совмещены в одном приборе. Подробное описание аппаратуры, методики измерений и калибровки можно найти в монографии [48].

С 1945 г., когда Риттер и Дрейк [51] предложили первую примитивную конструкцию ртутного поромера, давление в газовой подушке которого создавалось ручным насосом и периодически измерялось механическими манометрами, эти приборы после многочисленных усовершенствований (обзор см. в [48]) в настоящее время представляют собой высокопроизводительные автоматически действующие аппараты, выпускаемые несколькими зарубежными фирмами, наиболее известными из которых являются фирмы "Карло Эрба" (Италия) и "Майкромеритикс" (США). В приборах используются гидравлическая жидкостная система создания давления, электроемкостный метод измерения объема вдавленной ртути, компьютерное управление работой прибора, автоматизированная (с помощью ЭВМ) обработка экспериментальных результатов с выдачей печатных цифровых таблиц и графиков, отражающих распределение объема пор по их размерам.

12.6.3. Кривые распределения объема пор по их размерам

Так же, как в методе капиллярной конденсации, первичные экспериментальные результаты выдаются в виде интегральных кривых, отражающих зависимость суммарного (с нарастающим итогом с момента начала опыта) объема пор, непосредственно измеряемого в дилатометре, от размера пор, вычисляемого по уравнению Уошберна из давления интрузии. Разница лишь в том, что в методе капиллярной конденсации интегральная кривая начиналась с полного объема пор и затем снижалась по мере опорожнения все более мелких пор при десорбции (см. рис. 12.19, кривая *3*), в методе ртутной порометрии кривая начинается с нулевого объема пор и затем возрастает по мере вхождения ртути во все более мелкие поры (кривая *1*). Если оба метода дают идентичные результаты, то обе кривые являются зеркально отображенными и дифференциальные кривые, получаемые их графическим дифференцированием, полностью совпадают друг с другом, поскольку численные значения $\mathrm{tg}\alpha$ и $\mathrm{tg}(180-\alpha)$ равны. При различии результатов это условие, естественно, не выполняется, и дифференциальные кривые отличаются друг от друга. Сопоставление обоих методов дано в разд. 12.7.1.

Для того, чтобы оценить вклад пор различного размера в общий объем пористого пространства, получают, как и в методе капиллярной конденсации, дифференциальные кривые распределения. Для этого производят графическое дифференцирование интегральной кривой, т.е. находят тангенс угла наклона касательных к различным ее точкам.

Часто кривую вдавливания разбивают на интервалы и вместо графического дифференцирования получают дифференциальную кривую делением приращения объема вдавленной ртути ΔV_p на изменение радиуса пор Δr_p в каждом интервале. В качестве примера на рис. 12.16 приведены интегральная и дифференциальная порограммы для образца катализатора CHN-350, полученные на фирменном приборе Майкромеритикс Инструмент, модель 9200. Графики представляют собой копии с ленты, автоматически записываемой прибором. Интегральная кривая является обращенной (см. разд. 12.7.1), полученной при условии, что общий объем пор равен объему ртути, вдавленной при максимальном для этого образца давлении ~2100 атм. Дифференциальная кривая, выданная этим прибором, имела вид двух пиков, ограниченных ступенчатой линией, образованной вместо величин $\Delta V_p/\Delta r_p$ величинами ΔV^* для каждого единичного интервала Δr_p. Поскольку этот единичный интервал непрерывно изменяется по величине во всем диапазоне

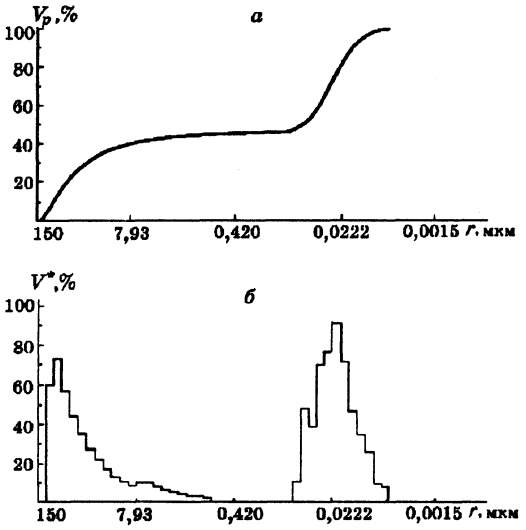


Рис. 12.16. Интегральная (*а*) и дифференциальные (*б*) кривые распределения объема пор по их размерам, полученные методом ртутной порометрии для катализатора CHN-350.

радиусов, фактически величины ΔV^* соотносятся с величинами Δr в каждом интервале, что является эквивалентом значений $\Delta V_p/\Delta r_p$. Оси ординат на обоих графиках даны в долях от максимальных значений. Как видно из рисунка, образец является бипористым с преобладающими размерами пор 0,022 и 104 мкм.

Интервал измеряемых пор в методе ртутной порометрии определяется минимальным и максимальным давлением интрузии. Как было сказано, в большинстве поромеров этот интервал составляет от 2,5 до 30 мкм. В поромерах некоторых зарубежных фирм благодаря малой высоте емкостных дилатометров максимальный радиус пор удалось повысить до 150 мкм, а минимальный — понизить (используя более высокие давления) до 2 нм. Что касается минимального размера пор, то следует сказать, что дальнейшее повышение давления вряд ли целесообразно из-за усложнения конструкции прибора, а главное — из-за неопределенности интерпретации поведения ртути в очень малых порах, когда становится сомнительным образование стабильного, описываемого термодинамикой поверхностных явлений мениска ртути, состоящего из небольшого числа ее молекул.

Приведенные здесь величины указывают на чрезвычайно широкий интервал измеряемых методом ртутной порометрии разме-

ров пор, что является несомненным преимуществом этого метода перед капиллярно-конденсационным, в котором измеряются поры от 1,5 до 50 нм.

12.6.4. Интерпретация кривых вдавливания ртути в образцы корпускулярного строения

Как указывалось выше, первоначально была использована модель пористого тела, состоящего из цилиндрических пор. Уже при первом практическом использовании этого метода Риттер и Дрейк [51] обратили внимание на возможные ошибки, возникающие при применении такой модели к реальным пористым телам. Однако простота модели, с одной стороны, и недостаточность данных о морфологии реальных пористых тел с другой, привели к тому, что представления о цилиндрических порах использовались в большинстве работ, хотя современные данные о строении пористых тел (см. гл. 9) дают возможность более детального и точного анализа. Для глобулярных систем этот анализ развит в работах [52—55].

Как показано в гл. 9, пространство между частицами в корпускулярных пористых телах представляет собой систему связанных друг с другом каналов переменного сечения. Сужения этих каналов (горла пор) имеют формы сечения, которые для глобулярной модели пористого тела изображены на рис. 12.17. Горло поры, вообще говоря, может быть образовано касанием трех (*а*), четырех (*б, в, г*), пяти (*д*) и более частиц*. Поэтому, если даже частицы одинаковы, размер сужений в зависимости от их упаковки может варьировать в определенном интервале. Таким образом, в любой системе случайно упакованных частиц можно выделить объем полостей, доступ в которые контролируется сужениями разного размера. Поэтому ртуть не может войти в гранулу пористого тела до тех пор, пока давление не достигнет определенной величины, зависящей от размера сужений.

Но как только это давление достигнуто, должно произойти скачкообразное заполнение большей части пространства между частицами и в этом состоит первый этап заполнения пор ртутью. Эти соображения были экспериментально проверены Крюйером [54], а также Фревелом и Кressли [52] для глобулярных систем, состоящих из одинаковых по размеру стеклянных и полимерных шариков. В полученных порограммах наблюдался крутой подъем, соответствующий скачкообразному заполнению ртутью простран-

* Как видно из рисунка, при увеличении отношения a/c происходит разрыв ртутного тела.

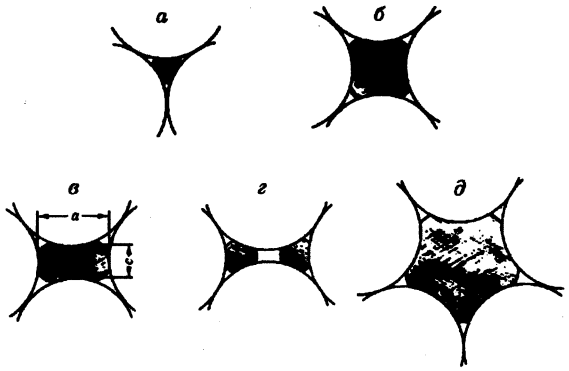


Рис. 12.17. Разрез горла поры в глобулярных моделях.
Зачернено сечение ртутного тела [55].

ства пор при достижении определенного "давления прорыва", зависящего от размера глобул и преобладающей плотности их упаковки.

Крутая кривая вдавливания ртути в пористые системы при более высоких давлениях переходит в пологий подъем, соответствующий второму этапу — постепенному заполнению пространства кольцевых пор вблизи точек контакта глобул [54, 56]. Мениск ртути на этом этапе, как и мениск капиллярного конденсата (но с обратным расположением жидкой и паровой фаз), имеет седлообразную форму с главными радиусами кривизны противоположного знака.

Наиболее важным для определения размера пор корпускулярных пористых тел является первый этап вдавливания ртути, связанный с ее прорывом через сужения между частицами* [52, 53].

В модели Уошберна ртуть заполняет все сечение цилиндрической поры. В корпускулярных системах вдавливаемая жидкость, продвигаясь между частицами пористого тела, не заполняет целиком все его промежутки (см. рис. 12.17). В первом случае имеется одна поверхность раздела: жидкость — твердое тело в заполненной или твердое тело — пар в незаполненной цилиндрической поре; во втором случае при каждом равновесном давлении имеются следующие три поверхности раздела: жидкость — твердое тело, жидкость — пар, твердое тело — пар. Для таких более сложных систем уравнение (12.40) не является строгим. Баркер и Инглс [57] и вслед

* Более современная интерпретация крутого подъема кривой вдавливания включает в себя не только прорыв ртути через сужение элементарных пор, но и преодоление перколяционного порога (разд. 12.6.6).

за ними Майер и Стоу [53] вывели более общее уравнение, рассмотрев равновесие трех фаз:

$$P=\frac{\sigma(L_{жп}-L_{жт}\cos\theta)}{A}. \qquad (12.43)$$

Здесь L и A — периметр и площадь сечения ртутного тела, находящегося в горле поры (см. рис. 12.17); индексы ж, п и т — жидкость, пар и твердое тело соответственно. Уравнения (12.40) получают из (12.43) при $L_{жп}=0$, $L_{жт}=2\pi r$ и $A=\pi r^2$ для цилиндрических пор и $L_{жп}=0$, $L_{жт}\approx 2l$ и $A=2(b/2)l$ для щелевидных пор, где l — длина поры.

В случае, если жидкость заполняет не все сечение поры, $L_{жп}\neq 0$ и A не равно ее полному сечению. В этом случае должно быть найдено оптимальное соотношение $L_{жп}$ и $L_{жт}$, соответствующее минимальной величине давления P, при котором ртуть входит в пору. Авторы [53] решили прямую задачу: при заданной плотности упаковки глобул в однородных системах и величине θ они рассчитали на ЭВМ величину давления прорыва.

12.6.5. Практическое применение теории для глобулярной модели

Практический интерес представляет решение обратной задачи — по величине давления прорыва рассчитать размер горла пор.

Майер и Стоу полагают, что давление прорыва соответствует минимуму функции $(L_{жп}-L_{жт}\cos\theta)/A$, который находится из приведенных в [53] таблиц, принимая во внимание значение пористости исследуемого образца. Так как для любой из выбранных моделей соотношение $L_{жп}$, $L_{жт}$ и A, соответствующее минимуму P, вполне определенно и соответствует определенному значению радиуса глобул R и радиусу вписанной в горло поры окружности r, можно из давления прорыва P определить r, т.е. решить обратную задачу.

Целесообразно найти такое упрощение решения задачи, которое мало чувствительно к способу упаковки и принятой модели и поэтому может их не учитывать. Наиболее простым допущением является предположение о том, что вычисляемые по уравнению Уошберна величины радиуса пор численно равны радиусу вписанной в горло поры окружности r [55]. Это допущение можно проверить, приняв за эталон решение Майера и Стоу. Сопоставление показало, что радиусы горл пор по указанному допущению и по точному решению Майера и Стоу очень близки, если краевой угол находится в интервале 140—150°. Это означает, что простое решение пригодно для большинства корпускулярных пористых тел.

12.6.6. Перколяционная интерпретация вдавливания ртути

По современной интерпретации, кроме "микропрорывов" ртути в элементарные поры через их горла, следует учитывать и ее "макропрорыв" в гранулу всего пористого тела, определяемый порогом перколяции. При постепенном повышении давления в решетке, имитирующей связность пор в грануле, растет число потенциально проницаемых горл и, следовательно, доля потенциально заполняемых ртутью полостей, образующих кластеры. Когда доля последних будет соответствовать порогу перколяции, образуется бесконечный кластер и кривая вдавливания ртути будет круто подниматься вверх. Переход кривой к пологому участку означает постепенное присоединение оставшихся незаполненными полостей к бесконечному кластеру.

Перколяционное описание вдавливания ртути аналогично описанию испарения конденсата из взаимосвязанной системы пор и оно сделано в нескольких работах. Это описание является так называемой прямой задачей. Обратная задача — вычисление кривой распределения размеров пор из кривой вдавливания ртути. Обзор этих работ сделан в [75].

12.6.7. Учет деформации образцов

При проведении ртутно-порометрических опытов давление в ртутном поромере, постепенно возрастая, достигает величин порядка 3—4 тыс. атм. Это может приводить к деформации образцов, а в некоторых случаях — и к их разрушению.

Деформация образцов может быть упругой или остаточной. Влияние той и другой на изотермы интрузии существенно различно. Остаточную деформацию образцов и их разрушение можно контролировать, делая повторные опыты с одним и тем же образцом после отгонки из него ртути. В случае упругой деформации сжатие скелета образца должно уменьшать объем и размер его пор, т.е. искажать результаты измерений. Поэтому в эти результаты необходимо вносить соответствующие поправки, величину которых устанавливают специальным исследованием [56]. При остаточной деформации первоначальная структура пор нарушается и, следовательно, ртутная порограмма не отражает действительную текстуру образца.

Губчатые системы, как правило, более прочны, чем корпускулярные, поэтому влияние деформации образцов особенно существенно для последних. Прочность корпускулярных систем определяется числом контактов частиц с их соседями и прочностью единичных контактов [58]. Силикагели, например, как было показано в разд. 9.4.1, полученные из состарившихся гидрогелей, обладают высокой проч-

ностью и в условиях ртутно-порометрических измерений подвержены лишь упругой деформации. Остаточная деформация наиболее вероятна для высушенных свежих гидрогелей (влияние прочности контактов) и для рыхлоупакованных систем с большим объемом пор (влияние координационного числа). Ниже будут приведены примеры упругой и остаточной деформации для различных образцов.

Остаточную деформацию ряда силикагелей наблюдали в работе [59]. На рис. 12.18 приведена изотерма интрузии для силикагеля GS-170. Первоначальный пологий подъем изотермы может быть следствием либо разнопористой структуры образца, либо переупаковкой его частиц и их уплотнением, в результате чего освобождается значительный объем, который заполняется ртутью. Поскольку параллельным изучением капиллярной конденсации азота была установлена однороднопористая структура и отсутствие пор в интервале размеров, соответствующих этому подъему, очевидно, что при повышении давления нарушаются контакты глобул и происходит их постепенная переупаковка в более плотную систему. При достижении определенной плотности упаковки деформация прекращается (точка X на изотерме) и ртуть входит в переупакованный образец.

Отсюда ясно, что в случае остаточной деформации образцов кривая вдавливания ртути не отражает их действительную пористую структуру. Переупаковку частиц кремнезема при вдавливании ртути наблюдали также в работе [73].

В работе [56] было проведено экспериментальное исследование упругой деформации нескольких образцов в ходе ртутно-порометрических опытов. Изучались несколько однороднопористых силикагелей с разным размером пор, цеолиты NaA и NaX с разным

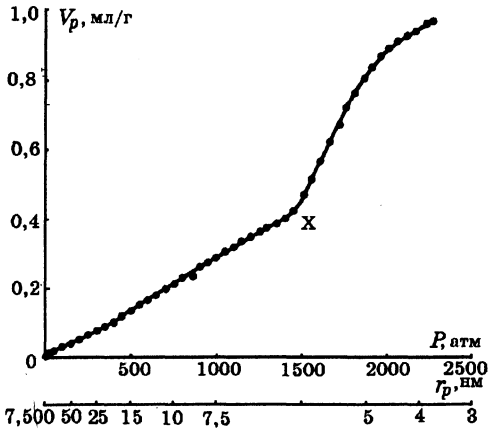


Рис. 12.18. Обращенная интегральная кривая вдавливания ртути в силикагель GS-170 [59].

радиусом вторичных пор, а также железомолибденовый и ванадиевый катализаторы. Оказалось, что во всех случаях, даже при максимальном давлении 2500 атм, не наблюдались остаточная деформация образцов и тем более их разрушение, а имела место только их упругая деформация. Эта деформация была наибольшей, достигающей нескольких десятков процентов для покрытых пищеиновой оболочкой макропористых образцов. Однако эти образцы заполняются ртутью при относительно небольших давлениях, когда деформация незначительна. Существенное значение имеет деформация мезопористых образцов, заполняемых при нескольких тысячах атмосфер. При этом необходимо учитывать изменение объема только тех пор, которые в ходе опыта пока еще не заполнены, поскольку входящая в поры ртуть снимает возникшие ранее напряжения. Из-за сжатия незаполненных пор объем гранул уменьшается и, следовательно, в ампулу входит дополнительное количество ртути, что преувеличивает объем заполненных ею пор. Соответствующая поправка для объема преобладающих пор составляла от 2 до 10 % для разных образцов. Размер пор из-за сжатия гранул был наоборот преуменьшен на 1—4 %. Соответствующие поправки должны быть внесены в окончательные результаты измерений.

12.7. О достоверности определяемых параметров текстуры

Для любого исследователя первостепенным является ответ на вопрос, насколько достоверны определяемые им параметры. Отличие этих параметров от действительных характеристик пористого тела обусловлено в основном двумя факторами. Первый из них состоит в том, что в общепринятых методах фактически определяются не параметры пористого тела, а параметры заменяющей его модели. Чем больше модель отличается от оригинала, тем больше ошибки этих определений. Если, например, модель цилиндрических пор используется для изучения текстуры хризотил-асбеста (см. гл. 9), ошибки этого рода минимальны из-за близкого сходства морфологии пористого тела и морфологии модели, а также из-за практической независимости отдельных капилляров. Однако эта модель в применении к силикагелю — типично глобулярной системе — может давать искаженные результаты.

Второй фактор касается модели процесса, который используется для изучения пористости. Сильно упрощенная модель процесса приводит, естественно, к наибольшим искажениям. Примером является рассмотренное в этой и предыдущей главах сравнение

испарения конденсата из несвязанных друг с другом пор с "перколяционным" испарением из модельной решетки взаимосвязанных пор. Сюда же относится указанное в разд. 12.4.7 использование простейшего уравнения Кельвина по сравнению с более точными современными его вариантами и уравнения Уошберна с постоянными значениями констант σ и θ для пористых тел с различной химической природой поверхности и т.д.

Естественно, что весьма желательна количественная оценка ошибок в описании текстуры пористого тела, происходящих от неадекватной геометрической модели или неадекватной модели процесса. Таких оценок, к сожалению, сделано пока мало. Как на удачный пример анализа ошибок первого рода можно указать на работу [41], в которой оценены ошибки в определении параметров текстуры модельного адсорбента с взаимосвязанными сферическими полостями, если они вычисляются на основе модели независимых цилиндрических пор. На этой работе остановимся далее. Другой пример — рассмотренная выше работа [55], в которой дана оценка ошибок в ртутно-порометрическом определении текстурных параметров глобулярного пористого тела, если используется классическая модель независимых цилиндрических капилляров.

Оценка ошибок второго рода проведена в работах [23, 24], в которых сравниваются результаты определения параметров текстуры алюмосиликатного катализатора, если капиллярная конденсация в нем описывается в одном случае уравнением Кельвина, в другом — более точным уравнением де Бура — Брукгофа (см. разд. 12.4.8).

12.7.1 Сравнение разных методов исследования

Гораздо больше работ, в которых эмпирически сравниваются результаты, полученные разными методами без глубокого анализа причин расхождений. Наиболее часто сравниваются методы капиллярной конденсации и ртутной порометрии [59, 62—68].

Напомним, что капиллярная конденсация позволяет изучать структуру пор в интервале размеров от ~1,5 до ~50 нм, ртутная порометрия — от ~2,5 до 30 000 нм. Сочетание обоих методов позволяет, во-первых, исследовать пористую структуру в наиболее широком интервале размеров, во-вторых, получить представление о том, насколько совпадают или различаются результаты измерений в интервале, где эти размеры перекрываются.

Так как часто интегральные кривые распределения в интервале перекрытия не совпадают, то для получения полной кривой необходимо совместить обе кривые в некоторой заранее выбран-

ной точке, объем пор в которой близок к истинному. Любая точка на интегральной кривой вдавливания ртути может не отвечать этому требованию. Действительно, нет уверенности, что даже при минимальном давлении в образце отсутствуют ультраширокие поры, объем которых мог бы войти в общий объем пор. С другой стороны, и при самом высоком давлении в образце могут оказаться поры, еще не заполненные ртутью, особенно при наличии микропор. В методе капиллярной конденсации точки, лежащие в непосредственной близости к оси $P/P_0 = 1$, также могут оказаться ненадежными из-за низкой экспериментальной точности измерений в этой области. Наиболее надежны точки на интегральной кривой, полученные по методу капиллярной конденсации вблизи нижнего предела этого метода, так как при небольшом относительном давлении практически весь объем пор, соответствующий этому давлению, заполнен сорбированным веществом. В разных работах точку совмещения обеих кривых выбирали в интервале радиусов пор от 4 до 8 нм и считали, что сорбированный объем жидкого сорбата в этой точке равен объему пор этого и меньшего размера в обоих методах. Это допущение дает возможность совместить обе кривые и получить общий объем пор.

Сказанное можно пояснить следующей схемой (рис. 12.19). Пусть кривая *1* будет экспериментальной кривой вдавливания ртути, причем V_1 является общим объемом ртути, фактически вошедшей в образец к концу опыта. Положим, V_2 — объем пор, в которые ртуть не вошла в образец при максимальном давлении. Если объем пор с радиусом меньше 6 нм (точка совмещения в нашем примере) по сорбционным измерениям оказался равным V_3, а объем пор с радиусом больше 6 нм по ртутно-порометрическим измерениям V_4, то общий объем пор ΣV будет равным $V_3 + V_4$. Это дает возможность определить конечную точку экстраполированной ртутно-порометрической кривой и вычислить объем $V_2 = \Sigma V - V_1$.

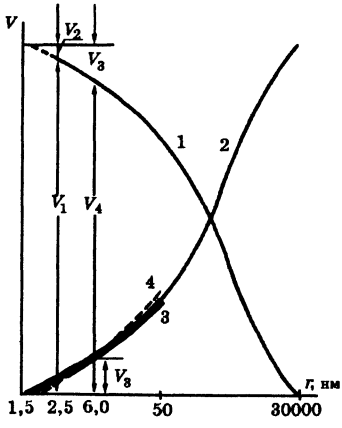


Рис. 12.19. Получение суммарной интегральной кривой распределения объема пор по их размерам.

Теперь имеется возможность построить суммарную интегральную кривую. Для этого инвертируем (получим зеркальное изображение) кривую *1* с экстраполированным участком. Осью инверсии будет прямая $\Sigma V/2$, параллельная оси абсцисс. Если полученная кривая *2* и интегральная кривая *3* (жирная линия), полученная методом капиллярной конденсации, сольются, то это значит, что оба метода дали совпадающие результаты. Если результаты различаются, кривые *2* (по методу ручной порометрии) и *4* (по методу капиллярной конденсации) не совпадут, но пересекутся в точке совмещения. В случае, если удастся получить информацию о распределении размеров пор с $r > 30\,000$ нм (например, с помощью порометра с наклонным дилатометром), обращенная интегральная кривая 2 может быть надстроена у верхнего ее участка.

Более часто сравнивают не интегральные, а дифференциальные кривые. В этом случае положение максимума кривых наглядно показывает совпадение или расхождение преобладающего размера пор, полученного этими методами. Пример совпадения показан на рис. 12.20, на котором приведены дифференциальные кривые для одного из активных углей [62], в котором оказались в наличии все три разновидности пор. Макропоры изучены методом ртутной порометрии, мезопоры — капиллярной конденсацией паров бензола, микропоры — капиллярной конденсацией паров воды. Из рисунка видно, что кривые для мезопор, полученные обоими методами,

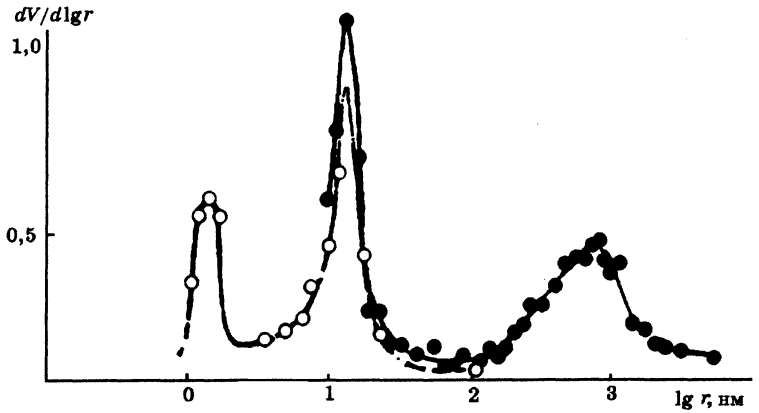


Рис. 12.20. Дифференциальные кривые распределения объемов всех разновидностей пор активного угля по логарифмам их радиусов [62].
Светлые точки — данные, полученные методом капиллярной конденсации, темные — методом ртутной порометрии.

очень близки. Этот рисунок демонстрирует преимущества комплексного изучения пористой структуры: если бы исследование ограничилось только методом капиллярной конденсации, наличие макропор осталось бы не замеченным, а их размер не определенным. Наоборот, изучение одним методом ртутной порометрии не позволило бы отметить в образце очень узкие поры.

Особого обсуждения заслуживает кривая распределения для микропор. В гл. 11 и ряде разделов настоящей главы было сказано, что капиллярная конденсация пригодна для изучения структуры только мезопор, так как жидкий конденсат не может существовать в микропорах под вогнутым мениском большой кривизны (см. разд. 11.10.1). Уникальные свойства воды как адсорбтива для углеродных адсорбентов позволяют сделать, вероятно, единственное исключение из этого правила. Во-первых, небольшие размеры ее молекул дают возможность сформировать мениск жидкости даже в микропорах. Во-вторых, слабое дисперсионное взаимодействие с углеродной поверхностью приводит к незначительной толщине адсорбционной пленки, почти не уменьшающей размеры микропор, не говоря уже о том, что их заполнение в чисто адсорбционном процессе не происходит. В-третьих, довольно сильное взаимодействие дипольных молекул воды друг с другом затрудняет разрыв жидкого мениска из-за действия поверхностных сил. В результате оказывается возможной капиллярная конденсация в наиболее крупных микропорах, называемых супермикропорами (см. гл. 13).

В соответствии с полученной кривой распределения, этот образец активного угля (вернее, его модель из независимых цилиндрических пор) имел микропоры с преобладающим эффективным радиусом $r_p = 1{,}8$ нм и удельной поверхностью $A = 240$ м^2/г, мезопоры с $r_p = 14$ нм и $A = 150$ м^2/г и макропоры с $r_p = 790$ нм и $A = 1{,}9$ м^2/г.

На рис. 12.21 показан другой пример [64], когда кривые, полученные обоими методами, различались по положению их максимумов: ртутно-порометрическая кривая расположена левее капиллярно-конденсационной. Надо сказать, что в большинстве случаев наблюдалось именно такое соотношение кривых.

Общий вывод, который можно сделать из указанных сопоставлений, заключается в том, что согласие результатов, полученных с помощью столь различных методов, следует признать удовлетворительным. Это означает, что уравнения, лежащие в основе этих методов, приблизительно правильно отражают закономерности капиллярных свойств пористых материалов. Если же говорить о причинах наблюдаемых различий, то их нужно искать в погрешностях каждого из методов. Большинство исследователей склонны видеть ис-

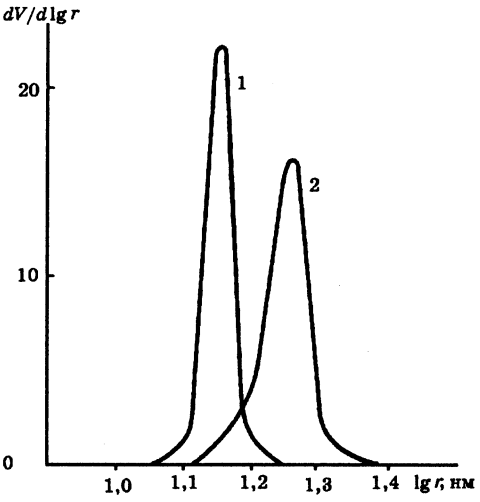


Рис. 12.21. Дифференциальные кривые распределения объемов пор по логарифмам их радиусов для образца пористого стекла.

Получены по методам ртутной порометрии (*1*) и капиллярной конденсации (*2*). Кривые построены по данным работы [64].

точник ошибок метода ртутной порометрии в пренебрежении различиями краевого угла для твердых тел различной природы. Действительно, как было сказано в разд. 12.6.1, этот угол варьирует в пределах 135—150°, тогда как его принимают почти всегда равным 140°. Другой источник ошибок этого метода — возможное разрушение некоторых образцов при высоких давлениях [59]. В этом случае происходит переупаковка частиц корпускулярных систем или "осколков" губчатых систем с образованием более мелких пор, чем в исходном образце. Для метода капиллярной конденсации ошибки могут быть допущены при учете вклада полимолекулярной адсорбции. Этот вклад оценивáют обычно на основе соотношения объема и поверхности цилиндрических пор (см. разд. 12.4.7), в то время как для реальных адсорбентов чаще всего поры имеют иную форму и, следовательно, другое соотношение этих величин (другое значение фактора формы пор). Ртутная порометрия свободна от этого недостатка, но отклонение формы пор от цилиндрической может приводить к отклонениям от простого соотношения, выражемого уравнением Уошберна, как это было видно на примере изучения глобулярных пористых тел, если краевой угол лежит вне интервала 140—150° (см. разд. 12.6.5).

Надо сказать, что о причинах погрешностей при таких эмпирических сопоставлениях в большинстве случаев можно говорить лишь предположительно, если нет данных, полученных другими нéзависимыми методами. Если обнаруживается несовпадение, то трудно сказать, какой из методов несет за это ответственность. Более

того, возможна и такая ситуация, когда оба метода дают хорошее совпадение, однако отличие от действительных параметров может быть значительным. Причина этого заключается в том, что оба метода основаны на близких закономерностях капиллярных явлений и поэтому оба имеют одинаковый знак и одинаковый порядок погрешностей. Причиной может быть и одинаковая модель пор, принятая в обоих методах, далекая от реальной морфологии исследуемого образца.

В качестве независимого арбитра мог бы быть использован метод электронной микроскопии. Действительно, в некоторых довольно редких случаях условия для таких оценок могут быть особенно благоприятными. Так, в работе [67] форма пор в анодных оксидно-алюминиевых пленках была близка к цилиндрической (рис. 12.22 и 12.23). В результате сопоставления с данными по сорбции азота были получены результаты, указанные в табл. 12.6. Из нее видно, что различия в средних диаметрах пор составляют около 10 % для двух образцов и 30 % для третьего образца. Авторы подробно обсуждают причины этих различий и считают, что источником ошибок в методе электронной микроскопии является недостаточно воспроизводимая процедура утончения пленок при

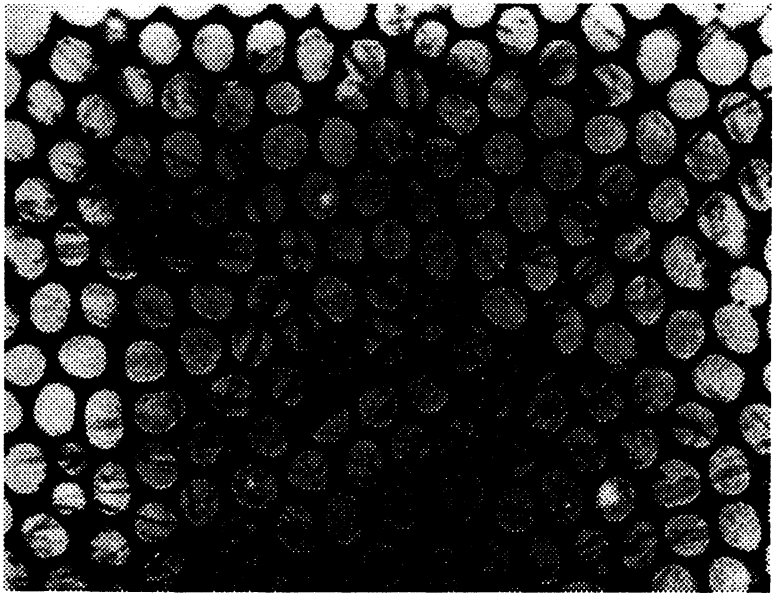


Рис. 12.22. Микрофотография, показывающая вид сверху оксидно-алюминиевой пленки [67].

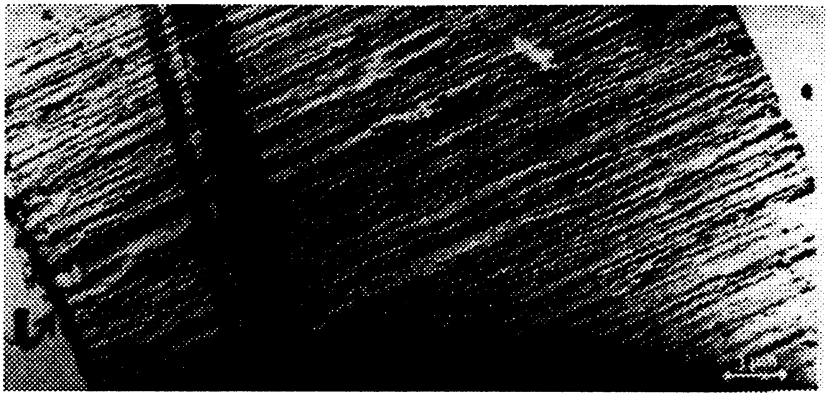


Рис. 12.23. Микрофотография, показывающая боковой срез оксидно-алюминиевой пленки.

Стрелкой показано основание пленки, прилегающее к металлу [67].

подготовке их к исследованию в электронном микроскопе, а в сорбционном методе — некоторое несоответствие температуры образца регистрируемой температуре адсорбционной ампулы, сказывающееся особенно сильно при давлениях, близких к P_0. Капиллярная конденсация в их опытах происходила при $P/P_0 = 0{,}96 \div 0{,}98$ и анализ экспериментальных ошибок для этой области показал, что они соизмеримы с различиями в оценке диаметра пор обоими методами, по крайней мере, для образцов № 1 и 2. Вероятно, авторы несколько переоценивают достоверность результатов, полученных методом электронной микроскопии. Из снимков видно, что форма пор не строго цилиндрическая, как принято в расчетах, как по их поперечному сечению, так и по постоянству этого сечения по длине поры. Если бы дело было только в экспериментальной точности, различия были бы одного порядка для всех трех образцов. Гораздо бóльшие различия для одного из образцов, по-видимому, свидетельствуют о бóльшем несовершенстве его структуры. Различия для двух других образцов нужно признать несущественными для столь разных методов.

Таблица 12.6

Средний диаметр пор $\bar{d}$, нм, для трех оксидно-алюминиевых пленок, полученный методами электронной микроскопии и капиллярной конденсации по данным работы [67]

№ образца	Метод электронной микроскопии	Метод капиллярной конденсации	Различие, %
1	128	115	10
2	116	105	9,5
3	104	73	30

Ценность данной работы состоит в том, что в ней, едва ли не впервые, использована модель пор (независимые цилиндрические капилляры), максимально близкая к реальной морфологии образцов, и получены результаты, свидетельствующие о корректности теоретической основы метода капиллярной конденсации (в варианте подхода де Бура — Брукгофа, см. разд. 12.4.8).

В большинстве случаев [64, 66, 69—72] метод электронной микроскопии значительно уступает по точности двум указанным методам. Имея прекрасные возможности для изучения морфологии пористого тела и, следовательно, для наиболее обоснованного выбора модели, он весьма ценен в комплексном исследовании разными методами. Однако сам по себе этот метод позволяет делать лишь приблизительные количественные оценки параметров структуры, в основном из-за сложной формы ее первичных элементов и случайного их распределения в объеме гранулы. Погрешности могут возникать при переходе от плоских изображений к объемному распределению, от недостаточного разрешения используемых приборов для точных измерений деталей структуры. Могут встретиться значительные затруднения в ответе на вопрос, какая именно часть сложного первичного элемента представлена на снимках, в частности, полости пор или их сужения. Все же можно сказать, что в пределах своих возможностей метод в большинстве случаев дает грубое согласие с другими методами.

Другим прямым методом изучения пористой структуры является метод шлифсрезов [74]. В нем пористые образцы разрезаются на очень тонкие срезы, контрастные снимки с которых затем исследуются на сканере. Времена сканирования темных участков (пор) преобразуются в длины случайных хорд, дающих представление о линейных размерах пор. В результате может быть построена кривая распределения этих пор. Однако как указано в [41], электронный луч может проходить в ряде мест среза от стенки поры через ее сужение до стенки соседней поры, давая преувеличенное представление о размерах пор. Кроме того, если даже преодолеть этот недостаток, метод дает в первую очередь информацию о размерах полостей, но не сужений, так как вероятность срезов через полости намного выше.

12.7.2. Оценка достоверности по численным экспериментам

Принципиально другая возможность оценки достоверности распределения размеров пор появилась недавно в связи с мощным развитием вычислительной техники. В этом случае проводят так называ-

емые численные эксперименты. Суть их применительно к изучению текстуры пористых тел заключается в следующем [41]. Задают модель пористого тела с вполне определенными параметрами структуры, которые закладывают в память ЭВМ. Это означает, что текстура модельного пористого тела точно известна. Затем вычисляют для него изотерму сорбции и десорбции, как это описано в разд. 11.11.5 и 11.11.6, или изотерму интрузии ртути. Затем из полученных изотерм вычисляют по стандартной методике (основанной на модели непересекающихся цилиндрических капилляров) распределение размеров пор. Сравнение этого распределения с исходным четко показывает, насколько ошибочна стандартная методика. Корректность такого сравнения и выводов из него зависит исключительно от корректности вычисления изотерм для заданной модели.

Такая работа была выполнена недавно Ефремовым и Фенелоновым [41]. Они вычислили, как это описано в указанных разделах, изотерму сорбции и десорбции азота для модельного пористого тела в виде решетки (с координационным числом $Z = 6$) одинаковых сферических полостей радиусом 5 нм, соединенных окнами, размеры которых заданы кривой распределения. Не останавливаясь здесь на использовании авторами адсорбционной ветви изотермы (некорректность ее вычисления была указана в разд. 11.11.5), рассмотрим оценку ими погрешностей, рассчитанных из десорбционной ветви, поскольку именно сужения пор, ответственные за положение и форму этой ветви, играют определяющую роль в процессах катализа и адсорбции. Анализ, проведенный авторами, можно считать вполне надежным. При расчете они учитывали взаимосвязь пор, используя теорию перколяции (ее применение для принятой решеточной модели сферических полостей и круглых окон — идеально благоприятный случай). Кроме того, ими использован наиболее современный вариант зависимости упругости пара от радиуса кривизны мениска (12.26). Рисунок 12.24 показывает, что формально рассчитанное стандартным сорбционным методом распределение размеров окон значительно острее и его максимум сдвинут вправо примерно на 50 % относительно

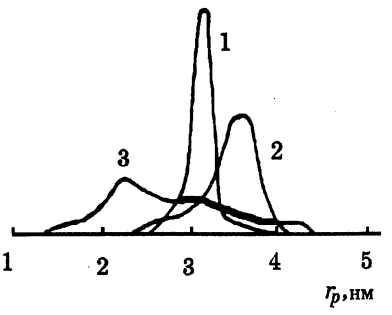


Рис. 12.24. Сопоставление заданного распределения горл (*3*) по радиусам с ртутно-порометрическим (*1*) и сорбционным (*2*) (построено по данным работы [41]).

принятого в модели распределения. Кроме того, часть особенно больших окон (в интервале радиусов 4,0—4,4 нм) в этом распределении вообще не учтена. Как указывалось в разд. 12.5.2, эти несоответствия объясняются игнорированием в стандартном методе взаимосвязи пор, вследствие которой при десорбции самые крупные поры блокированы, а испарение конденсата в интервале десорбционной ветви происходит без участия многих более мелких пор. Это означает, что только часть действительной кривой распределения (выделена жирной линией) попадает в интервал радиусов, соответствующих десорбционной ветви изотермы (см. разд. 12.5.2) и, к сожалению, этот интервал не включает максимум кривой. Следовательно, использование теории перколяции, как было указано в этом разделе, в идеальном случае привело бы к получению этого выделенного участка, который является лишь частью полной кривой распределения.

Численный эксперимент включал также и ртутно-порометрический метод. Используя теорию перколяции, авторы вычислили изотерму интрузии ртути в принятую модель пор (объем вдавленной ртути в зависимости от давления) и из нее стандартным методом, по уравнению Уошберна, определили кривую распределения (см. рис. 12.24). Видно, что и для этого метода преобладающий размер окон оказался больше на 35 % принятого, а распределение — более острым. Причина этого расхождения та же — влияние взаимосвязи пор на процесс интрузии. Отличие — в несколько большей доле крупных блокированных пор.

Различие в адсорбционном и ртутно-порометрическом распределении, достигающее примерно 15 %, можно объяснить либо отклонениями в значениях физических констант (σ, θ, V_m) в уравнениях (11.17) и (12.41) и неточным значением корректировочного множителя M, либо тем, что в адсорбционном стандартном методе при расчетах распределения неправильно учтен вклад полимолекулярной адсорбции, поскольку для модели пересекающихся сфер соотношение объема и поверхности пор иное, чем для модели цилиндрических пор.

В настоящее время нельзя сказать, какая из этих двух причин имеет доминирующее значение, хотя, по-видимому, вторая причина более вероятна.

Тем не менее, приходится констатировать на основании рассматриваемой работы, что среднее для обоих методов отклонение формально вычисленного преобладающего размера пор от истинного, по крайней мере для адсорбентов губчатой структуры, описываемых указанной моделью, достигает 40 %, а "стандартное" рас-

пределение значительно более узкое, чем действительное. Подобный анализ предстоит сделать и для других типов структуры, хотя можно предполагать, что знак отклонений и различие в остроте распределения, по-видимому, останутся теми же.

Этот вывод представляется очень важным, так как стандартные определения текстуры адсорбентов, катализаторов, наполнителей хроматографических колонок, пористых полимеров, строительных и других материалов выполняются в огромном количестве и на их основе делаются как теоретические, так и практические выводы о их эффективности. Авторам [41] удалось четко показать, как велика ошибка этих определений для одного из структурных типов этих материалов.

Следует подчеркнуть однако, что их, на первый взгляд, удручающий вывод относится к оценке погрешностей при определении абсолютных текстурных характеристик указанных пористых тел. Поскольку в большинстве работ, особенно в технологических исследованиях, основной интерес представляет **изменение** этих характеристик в том или ином процессе или их **сравнение** при вариации методов приготовления, эти погрешности, будучи постоянными или мало изменяющимися по величине, уже не имеют значения. В этом случае ошибки относительных определений зависят лишь от экспериментальной точности измерений, а они намного меньше и не выходят за пределы 3—5 %.

12.8. Заключение

В настоящей главе рассмотрены методы изучения пористой структуры твердых тел на основе простых геометрических моделей элементов структуры и моделей взаимосвязи этих элементов. По существу, как неоднократно подчеркивалось, эти методы дают описание пористой структуры не самого твердого тела, а его модели. В этом и заключается основная причина довольно значительных ошибок определений параметров текстуры. Отсюда ясен путь усовершенствования этих методов — через усовершенствование используемых моделей с целью их приближения к реальной структуре. Действительно, сейчас уже кажется удивительным столь долгое использование модели независимых цилиндрических капилляров для пористых тел самой разнообразной морфологии. Другие, более близкие модели, рассмотренные в гл. 10, в лучшем случае используются для определения средних характеристик, большей же частью они

дают полуколичественное описание. Между тем, по-видимому, нет непреодолимых математических трудностей, особенно имея в виду использование современных ЭВМ для создания более совершенных моделей, учитывающих случайное распределение размеров элементов, приводящее к более сложной форме пор.

Это же относится и к моделированию взаимосвязи элементов. Здесь также пока использована лишь модель связанных друг с другом сферических полостей, хотя ясно, что моделирование формы элементов и их связи должно быть неразрывным. Предстоит разработка решеточных моделей с элементами различной формы, что даст возможность использовать более продуктивно и адсорбционную ветвь изотермы. Очень важно найти методы определения среднего координационного числа решетки, а в перспективе — и распределение координационного числа. Как было видно из разд. 12.5.2, применение теории перколяции дает возможность описать сравнительно небольшую часть пористой структуры. Необходимо привлечь или разработать другие методы, чтобы восполнить недостающую часть кривой распределения. Это трудная задача и не приходится рассчитывать на ее решение в ближайшее время. Столь же трудной является проблема изучения пористой структуры полимодальных тел, в агрегатах которых число первичных элементов может оказаться недостаточным, чтобы применить теорию перколяции. Для таких систем может быть типичной ситуация, когда взаимосвязь элементов фактически существует, а ее исследование пока невозможно. Трудности могут возникнуть и при изучении частично упорядоченных систем, что с первого взгляда может показаться парадоксом, однако действительно, легче поддаются изучению полностью упорядоченные или полностью беспорядочные системы, чем их промежуточные формы.

Таким образом, даже это краткое перечисление проблем показывает, сколь несовершенными являются пока существующие методы изучения пористой структуры твердых тел и как много нужно сделать для их развития и усовершенствования.

Тем не менее они полезны тем, что дают хотя бы приблизительное представление о текстуре пористых тел, особенно при комплексном применении капиллярной конденсации, ртутной порометрии и электронной микроскопии. Их ценность намного возрастает в тех случаях, когда необходимо изучить не саму структуру, а ее изменение в этом или ином процессе при условии, что основные морфологические характеристики не претерпевают при этом существенных изменений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Боресков Г.К.** // Гетерогенный катализ в химической промышленности. — М.: Госхимиздат, 1955. — С. 5.
2. **Залманов А.С.** // Тайная мудрость человеческого организма. — М.; Л.: Наука, 1966. — С. 9.
3. Гурвич Л. // Журн. русского физ-хим. об-ва. — 1915. — Т. 47. — С. 805.
4. **Грег С., Синг К.** // Адсорбция, удельная поверхность, пористость. — 2-е изд. — М.: Мир, 1984. — С. 213.
5. **Карнаухов А.П.** // Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. — М.: Изд-во АН СССР, 1958. — С. 71.
6. **Ионе К.Г.** // Методы исследования катализаторов и каталитических реакций. — Новосибирск: Изд-во Ин-та катализа СО АН СССР, 1965. — С. 42.
7. **Жданов С.П.** // Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. — М.: Изд-во АН СССР, 1953. — С. 114.
8. **Карнаухов А.П.** // Кинетика и катализ. — 1967. — Т. 8. — С. 172.
9. **Innes W.B.** // Anal. Chem. — 1957. — Vol. 29. — P. 1069.
10. **Брукхофф И.К.П., Линсен Б.Г.** // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. — М.: Мир, 1973. — С. 23.
11. **Karnaukhov A.P., Fenelonov V.B., Gavrilov V.Ju.** // Pure Appl. Chem. — 1989. — Vol. 61. — P. 1913.
12. **Pierce C.** // J. Phys. Chem. — 1959. — Vol. 63. — P. 1076; 1960. — Vol. 64. — P. 1184.
13. **De Boer J.H., Lippens B.C., Linsen B.G. et al.** // J. Coll. Interface Sci. — 1966. — Vol. 21. — P. 405.
14. **Harkins W.D., Jura G.** // J. Amer. Chem. Soc. — 1944. — Vol. 66. — P. 1366.
15. **Гаврилов В.Ю., Фенелонов В.Б., Жейвот В.И., Шалаева М.Е.** // Кинетика и катализ. — 1987. — Т. 28. — С. 959.
16. **Pierce C.** // J. Phys. Chem. — 1953. — Vol. 57. — P. 149.
17. **Barrett E.P., Joiner L.G., Halenda P.H.** // J. Amer. Chem. Soc. — 1951. — Vol. 73. — P. 373.
18. **Dollimore D., Heal G.R.** // J. Appl. Chem. — 1964. — Vol. 14. — P. 109.
19. **Roberts B.F.** // J. Coll. Interface Sci. — 1967. — Vol. 23. — P. 266.
20. **Broekhoff J.C.P., de Boer J.H.** // J. Catalysis. — 1967. — Vol. 9. — P. 8.
21. **Broekhoff J.C.P., de Boer J.H.** // J. Catalysis. — 1967. — Vol. 9. — P. 15.
22. **Дерягин Б.В., Чураев Н.В.** // Адсорбция и пористость. — М.: Наука, 1976. — С. 182.
23. **Дубинин М.М., Катаева Л.И., Улин В.И.** // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1977. — С. 510.
24. **Дубинин М.М., Катаева Л.И.** // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1977. — С. 516.
25. **Dollimore D., Heal G.R.** // J. Coll. Interface Sci. — 1973. — Vol. 42. — P. 233.
26. **Karnaukhov A.P.** // Pore structure and properties of materials. — Praque: Academia, 1974. — Vol. 3. — P. A124.
27. **Карнаухов А.П., Киселев А.В.** // Журн. физ. химии. — 1957. — Т. 31. — С. 2635.
28. **Kington G.L., Smith F.S.** // Trans. Faraday Soc. — 1964. — Vol. 60. — P. 705.
29. **Неймарк А.В.** // Адсорбция и адсорбенты. — М.: Наука, 1987. — С. 236.
30. **Everett D.H.** // Characterisation of porous solids. — L.: Soc. Chem. Ind., 1979. — P. 229.
31. **Киселев А.В.** // Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. — М.: Изд-во АН СССР, 1953. — С. 86.
32. **Карнаухов А.П., Киселев А.В., Храпова Е.В.** // Докл. АН СССР. — 1954. — Т. 94. — С. 915.
33. **De Boer J.H., Linsen B.C., Osinga Th.J.** // J. Catalysis. — 1965. — Vol. 4. — P. 643, 649.

34. **Волощук А.М., Дубинин М.М., Московская Т.А. и др.** // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1988. — С. 277.
35. **Pierce C.** // J. Phys. Chem. — 1968. — Vol. 72. — P. 3673.
36. **Carrot P.J.M., Roberts R.A., Sing K.S.W.** // Carbon. — 1987. — Vol. 25. — P. 769.
37. **Payne D.A., Sing K.S.W., Turk D.H.** // J. Coll. Interface Sci. — 1973. — Vol. 43. — P. 287.
38. **Исирикян А.А., Киселев А.В.** // Докл. АН СССР. — 1958. — Т. 119. — С. 730.
39. **Исирикян А.А., Киселев А.В.** // Журн. физ. химии. — 1962. — Т. 36. — С. 1164.
40. **Lippens B.C., Linsen B.G., de Boer J.H.** // J. Catalisis. — 1964. — Vol. 3. — P. 32.
41. **Ефремов Д.К., Фенелонов В.Б.** // Кинетика и катализ. — 1993. — Т. 34. — С. 625.
42. **Wall G.S., Brown P.J.** // J. Coll. Interface Sci. — 1981. — Vol. 82. — P. 141.
43. **Karnaukhov A.P.** // Characterisation of porous solids. — Amsterdam: Elsevier, 1992. — P. 105.
44. **Неймарк А.В.** // Колоидн. журн. — 1984. — Т. 46. — С. 927.
45. **Zhdanov V.P., Fenelonov V.B., Efremov D.K.** // J. Coll. Interface Sci. — 1986. — Vol. 120. — P. 218.
46. **Жданов В.П., Фенелонов В.Б., Ефремов Д.К.** // Поверхность. — 1989. — Т. 4. — С. 8.
47. **Washburn E.W.** // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. — 1921. — Vol. 7. — P. 115.
48. **Плаченов Т.Г., Колосенцев С.Д.** // Порометрия. — Л.: Химия, 1988. — 175 с.
49. **Ионе К.Г., Карнаухов А.П., Квон Е.Е.** // Кинетика и катализ. — 1971. — Т. 12. — С. 1264.
50. **Дубинин М.М., Сарахов А.И., Рябиков Г.А.** // Журн. физ. химии. — 1958. — Т. 32. — С. 1404.
51. **Ritter H.L., Drake L.C.** // Industr. Engng. Chem., Anal. ed. — 1945. — Vol. 17. — P. 722, 787.
52. **Frevel L.K., Kressley L.J.** // Analyt. Chem. — 1963. — Vol. 35. — P. 1492.
53. **Mayer R.P., Stowe R.A.** // J. Coll. Sci. — 1965. — Vol. 20. — P. 893.
54. **Kruyer S.** // Trans. Faraday Soc. — 1958. — Vol. 54. — P. 1758.
55. **Ионе К.Г., Карнаухов А.П.** // Кинетика и катализ. — 1971. — Т. 12. — С. 212.
56. **Ионе К.Г., Карнаухов А.П., Квон Е.Е.** // Кинетика и катализ. — 1971. — Т. 12. — С. 457.
57. **Barker J., Ingles O.G.** // Fuel. — 1958. — Vol. 37. — P. 301.
58. **Щукин Е.Д.** // Кинетика и катализ. — 1965. — Т. 6. — С. 641.
59. **Giles C.H., Havard D.C., McMillan W. et al.** // Characterisation of porous solids. — L.: Soc. Chem. Ind., 1979. — P. 267.
60. **Halsey G.D.** // J. Chem. Phys. — 1948. — Vol. 16. — P. 931.
61. **De Bour J.H.** // Structure and properties of porous materials. — L.: Butterworth, 1959. — P. 68.
62. **Александров В.А., Дубинин М.М., Заверина Е.Д. и др.** // Докл. АН СССР. — 1952. — Т. 84. — С. 301.
63. **De Wit L.A., Scholten J.J.F.** // J. Catalysis. — 1975. — Vol. 36. — P. 36.
64. **Tomanova D., Zburek B., Jerabek K., Schneider P.** // Collect. Czech. Chem. Commun. — 1981. — Vol. 46. — P. 2060.
65. **Beiker A., Richarz W.** // Ind. Techn. — 1977. — Vol. 49. — P. 399.
66. **Hustings A.M.L., Scholten J.J.F.** // Ads. Sci. Technology. — 1987. — Vol. 4. — P. 241.
67. **Ihm S.K., Ruckenstein E.** // J. Coll. Interface Sci. — 1977. — Vol. 61. — P. 146.
68. **Joyner L.G., Barrett E.P., Scold R.** // J. Amer. Chem. Soc. — 1951. — Vol. 73. — P. 3155.
69. **Лукьянович В.М.** Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. — М.: Изд-во АН СССР, 1960. — 146 с.
70. **Горощко О.Н., Рыжак И.А., Гернет Д.В. и др.** // Кинетика и катализ. — 1974. — Т. 15. — С. 727.

71. **Spenser D.H.T., Wilson J.** // Fuel. — 1976. — Vol. 55. — P. 291.
72. **Fryer J.R.** // Characterisation of porous solids. — L.: Soc Chem. Ind., 1979. — P. 41.
73. **Unger K., Fisher H.** // Pore structure and properties of materials. — Praque: Academia, 1974. — Vol. 5. — P. D127.
74. **Dullien F.A.L., Dhawn G.K.** // J. Coll. Interface Sci. — 1974. — Vol. 47. — P. 337.
75. **Zhdanov V.P.** // Advances in Catalysis. — 1993. — Vol. 39. — P. 1.
76. **Дубинин М.М.** // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1980. — С. 22.
77. **Дубинин М.М., Катаева Л.И.** // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1980. — С. 238, 498.
78. **Дубинин М.М., Катаева Л.И., Улин В.И.** // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1981. — С. 38.

Глава 13

АДСОРБЦИЯ В МИКРОПОРАХ. ТЕКСТУРА МИКРОПОР

13.1. Введение

В гл. 1, 2, 4—6 книги описаны закономерности физической адсорбции газов и паров на поверхности твердых тел. Неосложненная адсорбция происходит лишь на открытой поверхности и обусловлена силовым полем твердого тела, количественно характеризуемым его адсорбционным потенциалом. В мезопористых системах адсорбционная составляющая остается той же, но добавляется поглощение пара по механизму капиллярной конденсации.

Хотя при адсорбции в микропорах адсорбционные силы имеют ту же природу, однако из-за близости стенок пор характер адсорбции изменяется. Во-первых, вместо практически неограниченного увеличения толщины адсорбционного слоя вплоть до объемной конденсации при достижении давления насыщенного пара, рост адсорбции геометрически ограничен узким пространством микропор, во-вторых, капиллярная конденсация не может происходить из-за особого состояния конденсата под мениском большой кривизны, в-третьих, адсорбционный потенциал из-за наложения силового поля близко расположенных стенок пор увеличивается.

По этим причинам закономерности адсорбции в микропорах резко отличны. Вместо образования последовательных адсорбционных слоев Дубинин [19] постулировал их объемное заполнение и предложил вместе с Радушкевичем, а затем с Астаховым уравнения изотерм адсорбции в микропорах. О постепенном наполнении этой поначалу эмпирической теории физическим содержанием мы будем говорить далее, но она дала основу для количественного описания адсорбции в микропорах.

В предыдущей главе были рассмотрены методы изучения текстуры мезо- и макропор. Изучение текстуры микропор требует нетрадиционных подходов, специальных методов исследования из-за принципиально иного характера адсорбции, а также из-за малости измеряемых геометрических параметров. В дополнение к адсорбционным оказалось полезным привлечение других физических и физико-химических методов, таких как электронная микро-

скопия высокого разрешения, малоугловой рентгеновский метод, измерение теплот погружения в жидкость, метод молекулярных щупов.

Пористые материалы, в которых имеются микропоры, широко распространены, однако их вклад в общий объем пор варьирует в очень широких пределах — от долей процента до величин, близких к 100 %. Морфология таких систем была рассмотрена в гл. 9. Для наиболее обширного класса — активированных углей — характерно существование углеродных кристаллитов в виде приблизительно параллельно ориентированных псевдографитовых слоев, промежутки между которыми и представляют собой микропоры. Поэтому наиболее часто используемой моделью микропор являются плоскопараллельные щели ограниченных размеров. Надо сказать, что именно изучение адсорбционных свойств угля и процессов их активации, особенно в школе Дубинина, привело в конце концов к разработке методов изучения текстуры микропор, которые имеют теперь более общее значение, будучи приложимыми к любым системам, содержащим микропоры.

В глинистых материалах типа монтмориллонита и вермикулита, в пластинках оксида магния эти щели, наоборот, весьма большой протяженности. Поры в кристаллах многих цеолитов также принадлежат к классу микропор. Поскольку частицы корпускулярных систем неизбежно находятся в контакте друг с другом, области вблизи этих контактов, если они не заросли в процессе старения, являются микропорами. Их геометрия четко определена в глобулярных системах, к которым принадлежат многие гели, получаемые в процессах коллоидно-химического осаждения, или в игольчатых системах, наблюдаемых в продольной упаковке игл, например в α-Fe_2O_3 или γ-Al_2O_3. Если для углей, глинистых минералов и цеолитов вклад микропор очень значителен, то в корпускулярных системах он может быть настолько мал, что часто оказывается едва измеримым.

Как было сказано в гл. 7, наиболее важным параметром текстуры является удельная поверхность. Она определяет величину адсорбции в адсорбенте, каталитическую активность катализатора, многие другие процессы, происходящие на поверхности раздела твердое тело — газ или твердое тело — жидкость. Поверхность микропористых систем огромна, она может достигать тысячи и более квадратных метров на грамм. Это, казалось бы, открывает перед ними уникальные возможности для тех технологических процессов, где развитость поверхности играет решающую роль. Однако эта поверхность нередко оказывается малодоступной для молекул, участвующих в этих процессах, что в значительной мере ослабляет это

преимущество. Поэтому, как с теоретической точки зрения, так и в технологических применениях важно иметь характеристику микропористой составляющей текстуры твердых тел, чтобы оценить ее возможную роль в том или ином конкретном процессе. Например, если неизвестен вклад микропор в текстуру катализатора, его большая удельная поверхность может дать совершенно искаженное представление об ожидаемой высокой каталитической активности.

В заключительной главе книги будут рассмотрены современное состояние теории адсорбции в микропорах и проблемы изучения текстуры микропористых систем. Впрочем, эта область в последнее время столь быстро развивается, что к моменту выхода книги из печати некоторые из самых свежих работ могут оказаться в ней неучтенными.

13.2. Еще раз о классификации пор по размерам

В гл. 12 приведена рекомендованная ИЮПАК классификация пор по размерам. Напомним, что к микропорам относятся поры размером до 2 нм, мезопорам — от 2 до 50 нм, макропорам — свыше 50 нм. Базисом этой классификации были мезопоры, исследуемые методом капиллярной конденсации. Минимальный размер пор, изучаемых этим методом, близок к 2 нм, максимальный — к 50 нм. Все поры, имеющие размер менее 2 нм, были условно отнесены к микропорам, более 50 нм — к макропорам.

Позднее оказалось, что описание адсорбции в узких и широких микропорах требует применения уравнений с различными параметрами. Дубинин [1] узкие микропоры назвал собственно микропорами, широкие — супермикропорами. Предложенный затем Брунауэром [32] термин "ультрамикропоры" утвердился в литературе и мы им будем пользоваться в дальнейшем изложении.

Надо сказать, что граница между ультрамикропорами и супермикропорами имеет условный характер. Практически во всех работах Дубинина и сотр. полуширина щелевидных микропор 0,6—0,7 нм (ширина 1,2—1,4 нм) считается верхним пределом размера ультрамикропор.

Вероятно, физически обоснованной границей обеих разновидностей микропор является такая их ширина, при которой адсорбционный потенциал, более высокий в ультрамикропорах, становится соизмеримым с адсорбционным потенциалом на открытой поверхности. Как показывают расчеты адсорбционного потенциала (см. разд. 13.6), такой предельной шириной щелевидных ультрамикропор является удвоенный размер молекул адсорбтива.

Это означает, что в общем случае неправильно размер микропор выражать в абсолютных линейных единицах. Если для небольших молекул адсорбтива, таких как азот или бензол, поры размером свыше 0,7 нм будут являться уже супермикропорами, то для крупных молекул, таких как неопентан, поры шириной 1,2 нм будут все еще относиться к ультрамикропорам. Поэтому следует согласиться с Сингом и сотр. [53], которые интервал ультрамикропор в относительной шкале размеров определили от одного до двух молекулярных диаметров, супермикропор — от двух до пяти молекулярных диаметров.

Если говорить об абсолютных размерах микропор по отношению к адсорбции наиболее распространенных адсорбтивов, таких как азот, аргон, бензол и некоторых других, то верхнему пределу ультрамикропор соответствует размер их ширины 0,7 нм; интервал от 0,7 до 2,0 нм принадлежит супермикропорам. Как видно, разделение микропор на две подгруппы по критерию значения адсорбционного потенциала приводит к величинам, явно отличающимся от предложенных в работах Дубинина и сотр.

Такая классификация более соответствует механизму объемного заполнения ультрамикропор: при значениях ширины пор менее 0,7 нм молекулы адсорбтива, по крайней мере, перечисленные выше, попадают в повышенное поле адсорбционных сил и в равновесных состояниях могут находиться как на стенках пор, так и в их объеме; при бóльших значениях ширины — предпочтительно на стенках пор. Однако наличие в супермикропорах ранее адсорбированных молекул изменяет поле адсорбционных сил и вносит коррективы в определение равновесного положения и энергетического состояния адсорбирующихся молекул. Подробнее эти вопросы будут рассмотрены в разд. 13.19.

Необходимо отметить, что граница ультрамикропор и супермикропор, определяемая критерием адсорбционного потенциала, зависит не только от природы адсорбтива, но и от формы пор. Так, для цилиндрических пор (разд. 13.6) усиленное адсорбционное поле сдвигается до диаметра пор, равного трем молекулярным диаметрам. Соответственно с этим сдвигается и граница ультрамикропор и супермикропор.

13.3. Особенности адсорбции в микропорах

Адсорбция в микропористых адсорбентах (в тех случаях, когда вклад других разновидностей пор минимален) имеет ряд особенностей. Эти особенности хорошо видны на изотермах адсорбции или изотермах теплот адсорбции:

1. Изотермы адсорбции относятся к первому типу по классификации Брунауэра (см. разд. 5.1).

2. В своей начальной части изотермы имеют более крутой подъем, чем для других разновидностей адсорбентов.

3. Предельная величина адсорбции зависит от размера адсорбируемых молекул, если эти размеры значительно различаются.

4. Теплоты адсорбции в микропорах при соизмеримых условиях значительно превышают теплоты в других разновидностях пор.

5. При близких размерах молекул и размерах микропор на изотермах наблюдается обширный гистерезис, простирающийся до нулевого давления.

6. При этих же соотношениях может иметь место активированный характер адсорбции, т.е. величина адсорбции возрастает с увеличением температуры.

Эти особенности подробно рассмотрены в следующих разделах и им дано объяснение.

13.4. Форма изотерм адсорбции

На рис. 13.1 представлена изотерма адсорбции азота на микропористом активированном угле Carbosieve, полученном из полимера. При определенном давлении она становится практически параллельной оси абсцисс, т.е. при этом и более высоких давлениях дальнейшая адсорбция прекращается. Это обусловлено чисто геометрическим фактором — полным заполнением молекулами адсорбата пространства пор.

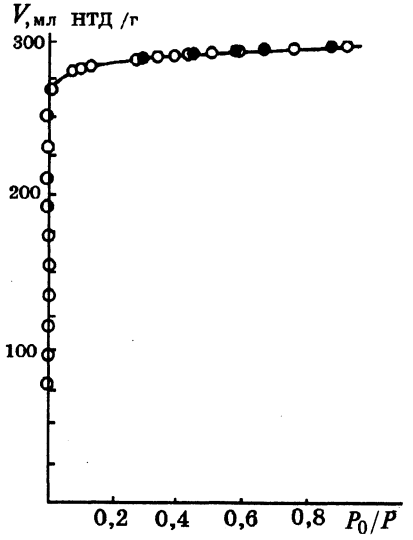


Рис. 13.1. Изотерма адсорбции азота на микропористом активированном угле Carbosieve [40].

Такая форма кривой напоминает изотерму Ленгмюра и даже часто описывается уравнением Ленгмюра. Однако это сходство чисто формальное. Механизм адсорбции, приводящий к такой форме изотермы, в обоих случаях совершенно различный. В одном из них это монослойная ад-

сорбция на поверхности твердого тела, в другом — объемное заполнение пор в геометрически ограниченном пространстве. Поэтому вычисляемые из этого уравнения параметры a_m и K (см. разд. 4.3) в случае микропор не соответствуют их физическому содержанию [3]. Действительно, ограничение адсорбции в микропорах может наступить при величине адсорбции, не соответствующей монослою адсорбированных молекул, так как ордината точек изотермы при переходе ее к горизонтальному участку зависит не от поверхности пор, а от их объема.

13.5. Крутизна изотерм адсорбции

Как было сказано, для микропор характерна бóльшая крутизна изотерм адсорбции. Она обусловлена высоким адсорбционным потенциалом в них. Однако в литературе нет четкого количественого определения крутизны изотермы.

В общем случае крутизной изотермы (K) в некотором интервале давлений следует считать отношение приращения величины адсорбции к приращению давления:

$$K = \frac{\Delta a}{\Delta p}. \tag{13.1}$$

Приращение адсорбции в интервале Δp при прочих равных условиях прямо пропорционально удельной поверхности A:

$$K = \frac{\Delta a}{\Delta p} = \frac{a_2 - a_1}{\Delta p} = \frac{(\alpha_2 - \alpha_1)A}{\Delta p}, \tag{13.2}$$

где α_1 и α_2 — абсолютные величины адсорбции на границах интервала. При сближении этих границ получим выражение крутизны изотермы в дифференциальной форме:

$$K = \frac{da}{dp} = \frac{d\alpha}{dp} \cdot A = K_\alpha \cdot A, \tag{13.3}$$

где K_α — крутизна изотермы абсолютных величин адсорбции, равная тангенсу угла наклона касательной к точкам этой изотермы.

Из выражения (13.3) видно, что крутизна изотермы определяется двумя факторами — удельной поверхностью образца и крутизной изотермы абсолютных величин адсорбции. Именно величина K_α является функцией адсорбционного потенциала. Большая величина тангенса угла наклона касательной к изотерме абсолютных

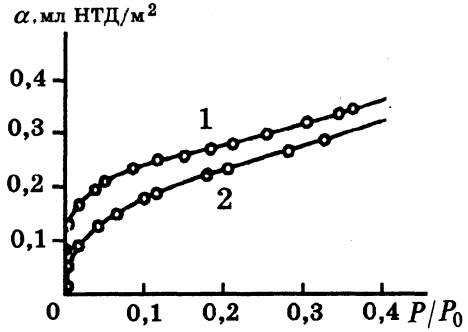


Рис. 13.2. Изотермы абсолютных величин адсорбции азота (*1*) и аргона (*2*) на мезопористом силикагеле В. Построены по данным работы [5].

величин адсорбции свидетельствует о высоком адсорбционном потенциале.

Представление о различии адсорбционного потенциала для двух адсорбтивов по отношению к данному адсорбенту можно получить сравнением двух изотерм абсолютных величин адсорбции. Из рис. 13.2 видно, что дисперсионное взаимодействие азота с кремнеземом больше, чем аргона.

Сравнение крутизны изотерм абсолютных величин адсорбции одного адсорбтива — азота на трех разных адсорбентах (рис. 13.3) показывает, что адсорбционный потенциал для силикагеля и алюмосиликагеля одинаков, тогда как для ионного адсорбента — сернокислого бария — он выше.

В микропорах адсорбционный потенциал зависит не только от природы адсорбата и адсорбента, но и от геометрии пор — их формы и размера. Крутизна изотермы для данной пары адсорбат — адсорбент тем больше, чем больше объем микропор и чем меньше их размер. Ее количественное выражение, отражающее зависимость только от размера микропор, можно получить, если учесть объем-

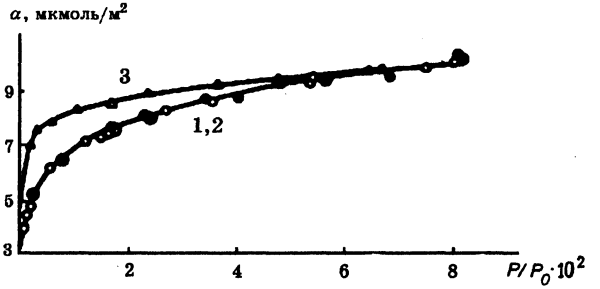


Рис. 13.3. Изотермы абсолютных величин адсорбции азота на силикагеле (*1*), алюмосиликагеле (*2*) и на сернокислом барии (*3*) в области мономолекулярной адсорбции [4].

ный характер адсорбции в микропорах и, следовательно, отнести величины адсорбции не к единице поверхности адсорбента, как в мезопорах, а к единице объема его микропор.

По аналогии с мезопорами крутизна изотермы адсорбции в микропорах, но с учетом объемного характера адсорбции в них определяется выражением

$$K = \frac{da}{dp} = \frac{d\beta}{dp} \cdot V = K_\beta \cdot V, \qquad (13.4)$$

где K_β — крутизна изотермы абсолютных (на единицу объема) величин адсорбции, равная тангенсу угла наклона касательных к точкам этой изотермы. Из выражения (13.4) видно, что крутизна изотермы определяется двумя факторами — объемом микропор V и крутизной изотермы абсолютных величин $d\beta/dp$. Последняя величина является функцией адсорбционного потенциала, зависящего от размера микропор.

На рис. 13.4 приведены изотермы абсолютных (на единицу объема пор) величин адсорбции неопентана на двух образцах микропористого угля JF144 и AX21, рассчитанные из экспериментальных данных работы [6]. Обе изотермы поднимаются очень круто в непосредственной близости от оси ординат. Их сравнение в этой области невозможно из-за отсутствия данных при очень малых давлениях. Однако "отрыв" изотерм от оси ординат для образца JF144 происходит при значительно бóльших величинах адсорбции, чем для образца AX21, что свидетельствует о более крутой изотерме для первого из этих образцов.

В работе [7] изотермы адсорбции азота на микропористом силикагеле с-337 (№ 8 эталонного ряда, см. разд. 11.1) и на микромезопористом силикагеле с-340 (№ 7) были изме-

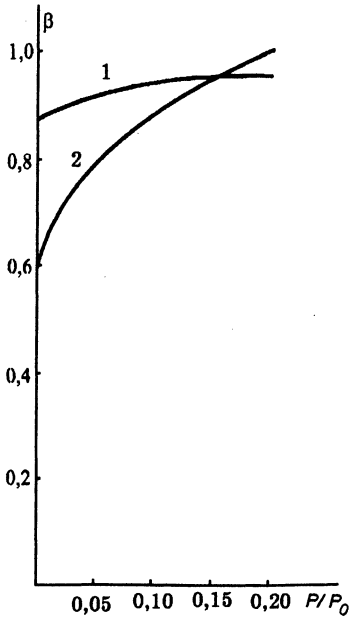


Рис. 13.4. Сравнение изотерм абсолютных (на единицу объема пор) величин адсорбции неопентана на образцах микропористых углей JF144 (*1*) и AX21 (*2*). Построены по экспериментальным данным [6].

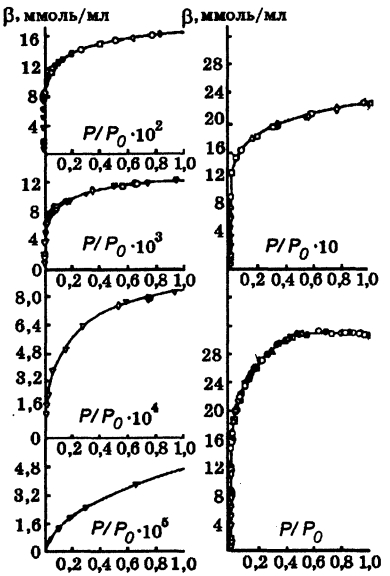


Рис. 13.5. Изотермы абсолютных (на единицу объема пор) величин адсорбции азота на силикагеле с-337 (№ 8 эталонного ряда) в шести разных масштабах по оси абсцисс.

Разные точки — разные серии измерений; черные точки — десорбция. Построены по экспериментальным данным [7].

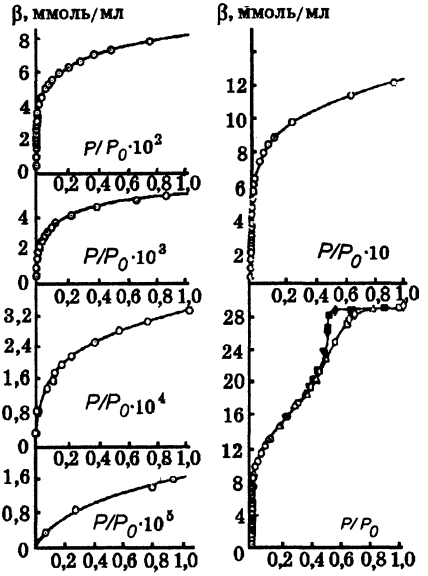


Рис. 13.6. Изотермы абсолютных (на единицу объема пор) величин адсорбции азота на силикагеле с-340 (№ 7 эталонного ряда).

Разные точки — разные серии измерений. Построены по экспериментальным данным [7].

рены в очень широком интервале относительных давлений — от 10^{-6} до 1. На рис. 13.5 и 13.6 показаны изотермы абсолютных (на единицу объема пор) величин адсорбции на этих образцах в различных масштабах оси абсцисс (различных развертках). В правом нижнем углу каждого рисунка приведены изотермы в обычном масштабе оси абсцисс. Видно, что в начальной части они поднимаются очень круто и значительная часть объема пор заполняется при столь малых давлениях, что в этом масштабе точки совпадают с осью ординат и крутизну изотерм в этой части в таком масштабе определить невозможно, следовательно, невозможно сравнить ее значения для этих двух образцов. Однако в последующих и, особенно, в последних развертках значения крутизны в начальной части изотермы уже вполне доступны для численного расчета путем деления

приращения адсорбции на приращение давления либо простым графическим дифференцированием. Расчеты показали, что значение крутизны изотерм K_β, например, при $P/P_0 = 0{,}2 \cdot 10^{-5}$ для силикагелей № 7 и 8 составляет 2,3 и 5,6 соответственно, т.е. для № 8 она почти в 2,5 раза больше.

13.6. Теоретический расчет адсорбционного потенциала в микропорах

Крутая изотерма адсорбции в микропорах — следствие повышенного адсорбционного потенциала в них из-за наложения потенциального поля близко расположенных стенок пор. Это повышение можно теоретически рассчитать, если учесть не одностороннее влияние силового поля твердого тела, рассмотренное в разд. 2.3.1, а суммарное воздействие на молекулу силового поля стенок поры, принимая аддитивность дисперсионного потенциала. Оно будет зависеть от расстояния до этих стенок, а также от их формы. Разумеется, это расстояние должно выражаться в относительных единицах, определяемых отношением размера поры d к размеру молекул σ.

Наиболее простые расчеты для цилиндрической поры с толщиной стенок в одну молекулу выполнили Добычин с сотр. [8[. В дальнейшем Эверетт и Пауль [9] рассчитали потенциал для щели и для цилиндра, высверленного в сплошном твердом поле. На рис. 13.7, *а* приведены кривые потенциальной энергии в щелевидной поре, образованной двумя параллельными пластинами. Штри-

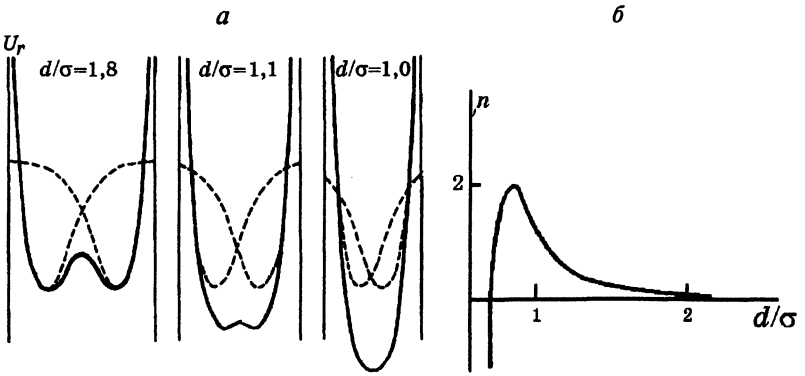


Рис. 13.7. Кривые потенциальной энергии U_r в щелевидной микропоре (схема) при различном соотношении d/σ ширины пор и диаметра молекул (*а*) и зависимость возрастания (в n раз) потенциала взаимодействия в щелевидной поре (*б*) от относительного размера пор [9].

ховые кривые отвечают изменению потенциальной энергии с расстоянием для каждой из стенок в отсутствие другой, сплошные — суммарному ее изменению в поре. Видно, что в широкой микропоре размером порядка $d/\sigma = 1{,}8$ потенциальная кривая имеет два минимума, т.е. молекула "скатываясь" в потенциальные ямы, "предпочитает" находиться у стенок поры. В обычном понимании это означает адсорбцию на стенках твердого тела. Разница лишь в едва заметном увеличении потенциала, т.е. некотором повышении энергии адсорбции (рис. 13.7, *б*).

При уменьшении размера поры потенциальная энергия молекулы увеличивается (возрастает глубина потенциальных ям, а разделяющий их гребень уменьшается). Кривая, показанная на средней схеме, имеет едва заметный гребень, что соответствует $d \approx 1{,}1 \cdot \sigma$ и возрастанию потенциальной энергии молекулы в 1,4 раза. При таком размере пор молекулам практически безразлично где находиться — у стенок пор или по ее осевой плоскости. При дальнейшем уменьшении размеров щели потенциальная кривая образует один глубокий минимум, что соответствует приоритетному положению молекулы по осевой плоскости поры. Однако этот интервал размеров от $1{,}1\sigma$ до $1{,}0\sigma$ оказался чрезвычайно узким. При $d = \sigma$, т.е. когда одиночная молекула плотно сидит в поре, ее потенциал увеличивается в 1,6 раза (см. рис. 13.7, *б*). Расчеты разных авторов показывают, что, в зависимости от природы пары адсорбент — адсорбат и толщины стенок поры, это увеличение варьирует в интервале 1,6—2.

Для микропор разной формы потенциальная яма имеет различную форму поверхности. Для широкой щелевидной поры это две корытообразные поверхности, для широкой цилиндрической поры — кольцеобразное углубление у стенок с куполом посредине поры. Для ультрамикропор малого размера — корытообразная или чашеобразная поверхность. Область вблизи точки контакта глобул относится к ультрамикропорам и поверхность потенциальной ямы представляет собой кольцеобразное углубление, образованное вращением трохоиды (приблизительно — окружности) вокруг точки контакта.

Повышение адсорбционного потенциала для этих пор также различно. Для щелевидной поры оно было указано выше. При ширине щели в два молекулярных диаметра потенциал падает до значения, близкого к потенциалу для открытой поверхности (см. рис. 13.7, *б*). Для цилиндрической поры максимальное увеличение — в 3 раза; при $d/\sigma = 3$ увеличение небольшое, но еще остается заметным. Для других моделей пор потенциал усиливается на дне закрытой цилиндрической поры в 6 раз, в центре полусферы — в 4, в центре сферы — в 8 раз [10, 11].

Для кольцевых пор вблизи точек контакта глобул усиление адсорбционного потенциала (в 1,5—2 раза [12]) зависит от относительного размера глобул. При очень большом их размере образуется узкая глубокая кольцевая пора, при малом размере сечение поры приближается к клиновидному. В первом случае в кольцевой поре в области усиленного потенциала может укладываться несколько поясков молекул, расположенных друг над другом, во втором — кольцеобразный поясок сечением в одну молекулу вследствие того, что быстро удаляющиеся друг от друга поверхности глобул не обеспечивают достаточного усиления потенциала.

Необходимо подчеркнуть, что указанные расчеты относятся к потенциальной энергии одиночной молекулы. Из их результатов видно, что только в очень узком интервале самых малых размеров микропор адсорбированная молекула может находиться в любой точке объема или на поверхности с примерно одинаковой вероятностью, что как раз соответствует понятию объемного заполнения поры (для цилиндрической поры этот интервал несколько шире). С первого взгляда это не соответствует постулату об объемном заполнении ультрамикропор вплоть до их размера 2σ для щелевидных пор или 3σ для цилиндрических. Действительно, при размере щелевидных пор $>1{,}1\sigma$ молекула "предпочитает" находиться не в объеме, а на поверхности поры.

Однако энергетическое состояние молекул, адсорбирующихся вслед за первой, второй и т.д., резко меняется, так как они находятся в поле сил не только твердого тела, но и ранее адсорбированных молекул и это вносит коррективы в вероятность нахождения молекулы в разных точках адсорбционного пространства и в величину ее потенциала, что будет рассмотрено в разд. 13.19.

13.7. Теплоты адсорбции и величины адсорбции в микропорах

Как связан повышенный адсорбционный потенциал в микропорах с более высокими теплотами адсорбции и бóльшими величинами самой адсорбции?

Их соотношение, по-видимому, аналогично тому, какое существует между обычным адсорбционным потенциалом и нормальной теплотой адсорбции. Это последнее рассмотрено в [13].

Если, как наиболее часто принято, за нуль потенциальной энергии молекулы считать ее положение на бесконечно большом расстоянии от поверхности, то учет кинетической энергии молекул в газовой фазе повышает энергию молекулы на $\Delta E_{\text{кин}}$ (рис. 13.8). По-

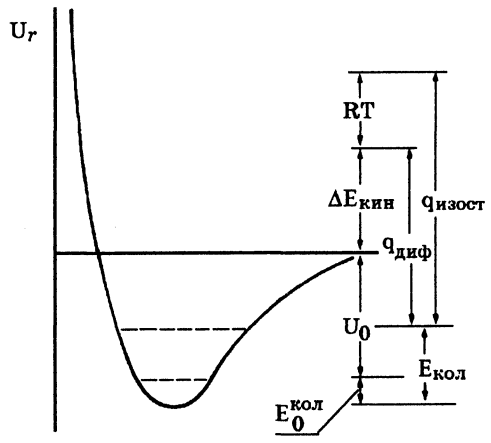


Рис. 13.8. Кривая потенциальной энергии взаимодействия молекулы адсорбата с адсорбентом и схема ее взаимосвязи с теплотой адсорбции. Показано также соотношение дифференциальной и изостерической теплот адсорбции [13].

теря при адсорбции всех степеней свободы, кроме колебательной, снижает ее энергию до уровня $E_{кол}$, зависящего от температуры адсорбции ($E_0^{кол}$ соответствует энергии колебаний молекул при абсолютном нуле). Следовательно, дифференциальная теплота адсорбции $q_{диф}$ будет равна сумме кинетической и потенциальной энергии за вычетом энергии колебаний адсорбированной молекулы

$$q_{диф} = \Delta E_{кин} + U_0 + E_0^{кол} - E_{кол}. \qquad (13.5)$$

Так как частоты колебаний адсорбированной молекулы (и, следовательно, $E_{кол}$) обычно неизвестны, как неизвестна и $E_0^{кол}$, теоретическая оценка $q_{диф}$ и ее соотношения с потенциалом адсорбции затруднительна. Можно только сказать, что адсорбционный потенциал и теплота адсорбции соизмеримы, а если учесть, что $\Delta E_{кин}$ обычно несколько больше $E_{кол}$ (за счет разного числа степеней свободы в газе и на поверхности), то можно считать, что $q_{диф}$ несколько больше, чем величина потенциала адсорбции. Насколько больше — зависит от температуры газовой и адсорбционной фаз и от потери степеней свободы молекулы при адсорбции. Вероятно, можно допустить, что и более высокий адсорбционный потенциал в микропорах находится в подобном соотношении с более высокими теплотами адсорбции в них.

Экспериментальное измерение теплот адсорбции бензола в микропорах углеродных и кремнеземных адсорбентов было выполнено в работе [14]. Для того, чтобы сравнить теплоты в микропорах и на открытой поверхности необходимо принять примерно одинаковую степень заполнения в тех и других. Так как образование монослоя молекул бензола на непористой саже и заполнение

микропор угля гарантированно завершается при $P/P_0 = 0{,}2$, величины адсорбции при этом давлении были использованы для расчета степени заполнения того и другого адсорбента, а также кремнеземных адсорбентов.

Из рис. 13.9, *а* видно, что теплоты адсорбции бензола на микропористом угле существенно больше, чем на непористой саже. Разница, почти одинаковая в широком интервале заполнений, составляет около 17 кДж/моль. Гораздо меньшее различие в теплотах между супермикропористым силикагелем и "белой сажей" (рис. 13.9, *б*), причем это различие падает по мере увеличения степени заполнения.

Этот факт объясняется бóльшими размерами микропор силикагеля и, следовательно, меньшим усилением адсорбционного потенциала.

Увеличение теплоты адсорбции приводит к экспоненциальному росту величин адсорбции, поскольку

$$a = ke^{\frac{Q}{RT}}, \qquad (13.6)$$

где k — коэффициент пропорциональности. Это и является причиной значительно большей кривизны изотермы адсорбции в микропорах: при каждом данном давлении величина адсорбции больше, чем на непористом адсорбенте, теплоты адсорбции на котором существенно меньше.

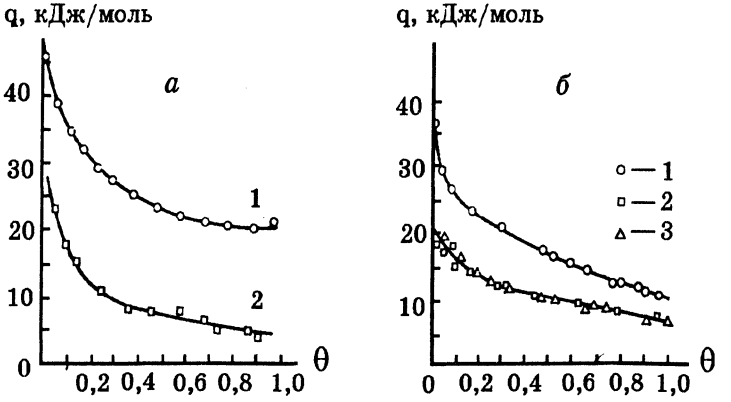


Рис. 13.9. Зависимость чистой дифференциальной теплоты адсорбции бензола от степени заполнения при 298 К.

а — для углеродных адсорбентов (*1* — активированный уголь, *2* — непористая сажа 950); *б* — для кремнеземных адсорбентов (*1* — супермикропористый силикагель, *2* — "белая сажа", полученная сжиганием полиорганосилоксана, *3* — мезопористый силикагель КСК) [14].

Таблица 13.1

Адсорбция бензола на двух (I и II) модельных адсорбентах по сравнению с адсорбцией на непористой саже (с пересчетом на одинаковую поверхность)

P/P_0	I			II		
	$a_{нп}$, мм/г	$a_{мп}$, мм/г	$a_{мп}/a_{нп}$	$a_{нп}$, мм/г	$a_{мп}$, мм/г	$a_{мп}/a_{нп}$
$1 \cdot 10^{-5}$	0,154	2,34	15,2	0,089	0,784	8,8
$1 \cdot 10^{-4}$	0,372	3,21	8,6	0,214	1,60	7,5
$1 \cdot 10^{-3}$	0,898	4,10	4,6	0,517	2,77	5,4
$1 \cdot 10^{-2}$	2,172	4,89	2,25	1,250	4,10	3,3
$1 \cdot 10^{-1}$	5,261	5,43	1,03	3,036	5,20	1,7

Примечание. Параметры I: $A = 1390$ м^2/г, характеристическая энергия $\varepsilon_0 = 30$ кДж/моль, объем пор $W_0 = 0{,}5$ см^3/г, ширина пор $b = 0{,}72$ нм. Параметры II: $A = 801$ м^2/г, $\varepsilon_0 = 20$ кДж/моль, объем пор $W_0 = 0{,}5$ см^3/г, ширина пор $b = 1{,}2$ нм, $a_{нп}$ — адсорбция на непористом образце, $a_{мп}$ — адсорбция на микропористом образце.

Дубинин [1] попытался расчетным путем оценить влияние размера микропор на величину адсорбции, сравнив модельные изотермы адсорбции бензола на микропористых углях с изотермой адсорбции на непористой саже. Изотермы были рассчитаны для двух модельных однороднопористых образцов с шириной щелевидных микропор 0,72 и 1,2 нм в предположении подчинения их теории объемного заполнения микропор (см. разд. 13.9). Результаты расчета приведены в табл. 13.1.

Из таблицы видно:

1. Адсорбция бензола при одинаковом давлении значительно больше (максимально более чем на порядок) на микропористых образцах, чем на непористых.

2. Это различие особенно велико при малых давлениях.

3. Возрастание адсорбции происходит не только в ультрамикропорах (образец I), но и в супермикропорах (образец II).

Другой расчет, сделанный Дубининым, основан не на оценке "геометрической поверхности" микропор, а на термодинамике адсорбции в микропорах. Поскольку по теории объемного заполнения микропор степень заполнения микропор θ находится в экспоненциальной зависимости от дифференциальной мольной работы адсорбции A

$$\theta \approx \exp\left[-\left(A/\varepsilon_0\right)^2\right], \qquad (13.7)$$

то для крайних значений ε_0 для наиболее широких ($\varepsilon_0 = 8{,}5$ кДж/моль) и наиболее узких микропор ($\varepsilon_0 = 35$ кДж/моль) для адсорбции бензола при 293 K величина θ равна соответственно 0,020 и 0,80, т.е.

повышение адсорбционного потенциала в наиболее узких микропорах увеличивает адсорбируемость бензола в 40 раз. Эти оценки, как видно, значительно различаются (может быть из-за того, что различие характеристических энергий во втором примере значительно больше, чем в первом), но в любом случае адсорбция в узких микропорах более чем на порядок превышает адсорбцию в широких порах или на непористой поверхности.

13.8. Гистерезис при низких давлениях

На некоторых изотермах адсорбции на микропористых адсорбентах наблюдается гистерезис, простирающийся вплоть до нулевого давления. Будем называть его протяженным гистерезисом. Причин для такого гистерезиса несколько, но все они связаны с удержанием адсорбата в микропорах адсорбента.

Для жестких адсорбентов гистерезис обусловлен затрудненной диффузией молекул адсорбтива в микропорах адсорбента, в том числе в его сужениях, которые контролируют доступ в следующие за ними полости. Общеизвестны измерения адсорбции азота при 77 K ультратонкопористыми каменными углями, когда поглощение газа составляло мизерные величины, что создавало впечатление чрезвычайно малой удельной поверхности этих объектов. В то же время адсорбция диоксида углерода при комнатной температуре оказывалась очень большой. Это явно указывало на активированную диффузию молекул азота в порах адсорбента. Ее доказательством было возрастание адсорбции с увеличением температуры. Это означает, что измерялась в таких случаях неравновесная адсорбция.

Причину гистерезиса можно представить себе следующим образом. При данных температуре и давлении через сужения могут проникать в полость только особо активные молекулы, доля которых при низких температурах мала. В полости они адсорбируются и количество активных молекул, способных к обратной диффузии в газовую фазу, при снижении внешнего давления сильно уменьшается. В результате молекулы оказываются запертыми в полости, что и ведет к гистерезису на изотермах. Примеры таких изотерм можно видеть на рис. 13.10, где приведены данные по адсорбции изобутана и неопентана на тонкопористом угле Carbosieve.

Другой пример – удержание в микропорах крупных молекул нонана даже при откачке при комнатной, а иногда и более высокой температурах (см. разд. 13.20.2).

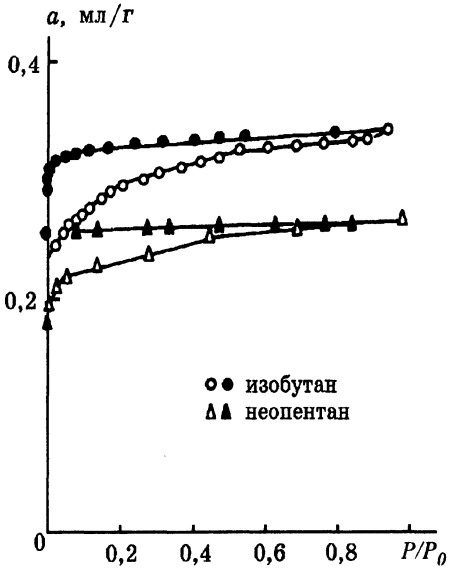


Рис. 13.10. Изотермы адсорбции изобутана (262 K) и неопентана (273 K) на микропористом угле Carbosieve.

Черные точки — десорбция [6].

Протяженный гистерезис при адсорбции паров воды наблюдался и тогда, когда структура адсорбента не представляла комбинацию расширений — сужений пористого пространства. Глинистый минерал палыгорскит представляет собой длинные брусковидные кристаллы с внутренними цеолитными каналами сечением 0,37 × 0,64 нм и длиной 100—1000 нм [15]. Изотерма адсорбции на одном из них — казахском палыгорските — представлена на рис. 13.11. Протяженный гистерезис авторы [16] объясняют медленным установлением адсорбционно-десорбционного равновесия в цеолитных каналах и необратимой фиксацией молекул ионами магния на внутренних стенках каналов, т.е. как геометрическими, так и химическими факторами. Объяснение гистерезиса геометрическим фактором подтверждается тем, что размер петли гистерезиса в случае казахского палыгорскита больше по сравнению с черкасским потому, что он обладает примерно в 10 раз более длинными частицами. Вероятно, разницу в скорости установления равнове-

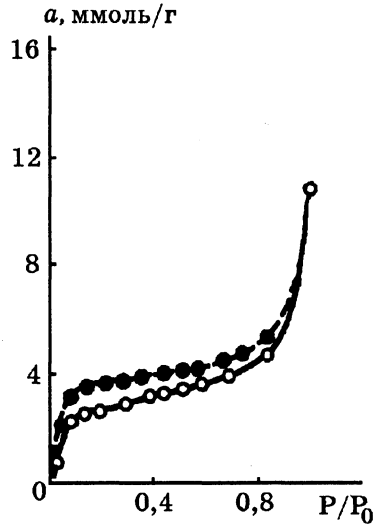


Рис. 13.11. Изотерма адсорбции паров воды на казахском палыгорските при 20 °C [16].

Черные точки — десорбция.

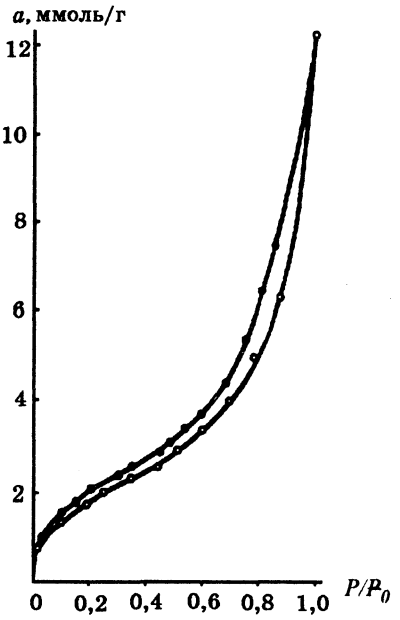


Рис. 13.12. Изотерма адсорбции паров воды на глуховском каолините при 20 °С [17].
Черные точки — десорбция.

сия при адсорбции и десорбции можно объяснить тем, что в динамической картине обмена молекулами адсорбтива между газовой и адсорбционной фазой процессы адсорбции находятся в более благоприятном положении, чем десорбции, так как в первом случае для такого обмена доступно значительно большее число молекул адсорбированной фазы, чем при десорбции, когда в ней участвуют только молекулы в торцевых участках каналов.

Тарасевич и Овчаренко [16] отметили еще один вид протяженного гистерезиса, наблюдаемого для систем, состоящих из жестких частиц. Так, в случае каолинита, состоящего из жестких пластинчатых или планковидных частиц, при адсорбции воды и метилового спирта наблюдался гистерезис вплоть до оси ординат (рис. 13.12). Объяснение такого гистерезиса [16] состоит в том, что при адсорбции полярных молекул они внедряются между контактирующими пластинчатыми частицами, преодолевая слабые силы сцепления между ними и тем самым разблокировывая значительную (особенно при контактах плоскость к плоскости) долю поверхности, предоставляя ей возможность прогрессирующего участия в адсорбционном процессе. Поэтому в десорбционном цикле участвует уже большая поверхность адсорбентов, способная удерживать бóльшие величины адсорбированного вещества, что и приводит к протяженному гистерезису.

Протяженный адсорбционный гистерезис наблюдали и для слоистых материалов с расширяющейся решеткой, для их основных представителей — монтмориллонита и вермикулита. В атмосфере паров полярных веществ, например воды, спиртов, аминов, в межслоевое пространство последовательно внедряются молекулы адсорбтива, образуя сначала первый, а затем и последующие слои. При этом ширина межслоевого пространства может увеличиваться до

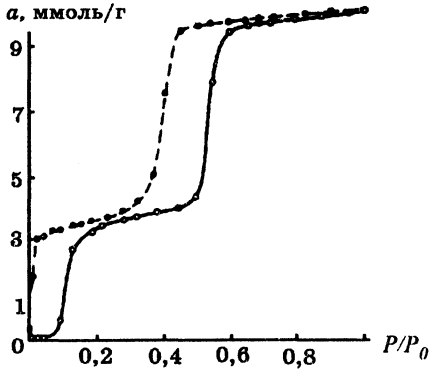


Рис. 13.13. Изотерма адсорбции паров воды при 22 °С на вермикулите с катионами натрия [18]. Черные точки — десорбция.

10 нм и более. На рис. 13.13 представлена изотерма адсорбции паров воды на вермикулите, где ясно видно последовательное образование двух монослоев молекул воды и обширный ступенчатый гистерезис. Задержка десорбционного процесса из межслоевого пространства объясняется не только стерическими факторами в очень тонких щелевидных порах, но и тем, что межслоевые катионы участвуют в удержании внедренных полярных молекул.

13.9. Теория объемного заполнения микропор

Теоретическое описание закономерностей адсорбции в микропорах получило запоздалое развитие из-за более сложного, по сравнению с адсорбцией на непористых и мезопористых телах, характера поглощения паров и газов и многих особенностей этого поглощения, указанных в предыдущих разделах. Возможно, сыграло свою роль и то, что главный "поставщик" микропористых материалов — уголь — имеет сложное геометрическое строение, сложную химическую природу поверхности. Сверхмелкие элементы структуры углеродных материалов только совсем недавно удалось выделить и более или менее четко охарактеризовать.

Дубинин еще в сороковых годах обратил внимание исследователей на особый характер адсорбции в микропорах, когда, в силу их ограниченного пространства, более не существует условий для преимущественного удержания молекул адсорбтива на поверхности, а весь объем микропор в ходе адсорбции постепенно заполняется ими. Иначе говоря, локализация адсорбционного потенциала в приповерхностной области в непористых и мезопористых твердых телах заменяется его наличием во всем пространстве микропор. Поэтому адсорбцию в микропорах Дубинин назвал объемным их заполнением.

Теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ) прошла удивительную эволюцию от эмпирического уравнения изотермы адсорбции, предложенного Дубининым и Радушкевичем в 1947 г. [19], до общепризнанной теории, которой сейчас пользуются многие исследователи, занимающиеся изучением микропористых систем.

Интересна история ее рождения. Как рассказывал сам Радушкевич, он, рассматривая на одном из семинаров характеристические кривые потенциальной теории адсорбции, обратил внимание на то, что их форма очень напоминает половину гауссовой кривой распределения. Приняв это допущение о характере распределения, он вместе с Дубининым в 1947 г. [19] вывел хорошо теперь известное уравнение изотермы сорбции паров. Поскольку это допущение имело формально-математический характер, Радушкевич писал впоследствии [20]: "Возможно, что найденное уравнение изотермы адсорбции действительно следует считать эмпирическим и что гауссову форму здесь надо рассматривать как счастливую находку".

Оказалось, что, будучи примененным к адсорбции на активированных углях, уравнение хорошо оправдывается для очень многих из них. Однако для высоких степеней активации интервал его применимости сильно сужался. Тогда в 1965 г. [21] было предложено двучленное уравнение для описания адсорбции в двух интервалах заполнения узких и более широких микропор. Поскольку для особо тонкопористых углеродных адсорбентов, а также для цеолитов уравнение Дубинина — Радушкевича (ДР) с показателем степени 2 оказалось мало пригодным, Дубинин и Астахов в 1971 г. [22] предложили использовать не распределение Гаусса, а распределение Вейбула степени заполнения микропор по дифференциальной мольной работе адсорбции, допускающее вариацию в показателе степени. В результате прежнее уравнение ДР оказалось частным случаем нового, более общего уравнения изотермы адсорбции (ДА) в микропорах, пригодного для широкого круга различных углеродных и минеральных адсорбентов.

Так как одна из констант эмпирических уравнений ДР (константа B) или ДА (константа ε_0) варьировала для различных образцов таким образом, что она зависела от размеров микропор, были сделаны успешные попытки найти эту связь [23—25]. В дальнейшем Стекли [28] сделал в 1977 г. еще одно обобщение теории, допустив ее применимость к разнороднопористым углеродным адсорбентам. Он вывел соответствующее уравнение, в котором энергетические константы B и ε_0 могут иметь переменное значение. Это уравнение, впоследствии модифицированное Дубининым [64], дало возможность получать кривые распределения размеров микропор.

Таким образом, постепенно совершенствуясь в течение более чем пятидесяти лет, ТОЗМ приняла в настоящее время черты обоснованной теории, описывающей с достаточной точностью адсорбцию в микропорах и позволяющей из констант ее уравнения находить параметры микропористых структур.

13.9.1. Уравнения изотерм адсорбции ТОЗМ

Согласно потенциальной теории адсорбции, распределение степени заполнения микропор a/a_0 (где a_0 — полная адсорбционная емкость микропор) по адсорбционному потенциалу (дифференциальной работе адсорбции) $RT\ln(P_0/P)$ может быть выражено так называемой характеристической кривой, инвариантной по температуре. Дубинин и Радушкевич [19] допустили, что для данного адсорбтива это распределение

$$\theta = a/a_0 = f[RT\ln(P_0/P)] \qquad (13.8)$$

подчиняется закону Гаусса. Для другого адсорбтива совмещение его характеристической кривой с этой, выбранной за стандарт, возможно, если в это выражение ввести коэффициент аффинности β:

$$\theta = a'/a'_0 = f\left[\frac{RT\ln(P_0/P)}{\beta}\right]. \qquad (13.9)$$

Авторы работы выбрали в качестве стандартного адсорбтива бензол. Гауссова форма характеристической кривой приводит к уравнению изотермы адсорбции

$$a = a_0\exp\{-B(T/\beta)^2[\lg P_0/P]^2\}. \qquad (13.10)$$

Поскольку константа B определяется текстурой микропор, ей было дано название структурной константы.

Линейная форма изотермы адсорбции

$$\lg a = \lg a_0 - 0{,}434B\left(\frac{T}{\beta}\right)^2[\lg P_0/P]^2 \qquad (13.11)$$

позволяет найти обе константы: a_0 — полную адсорбционную емкость микропор и B — структурную константу.

На рис. 13.14 изображены графики линейной формы уравнения ТОЗМ для трех типичных случаев изотерм адсорбции бензола на активированных углях [29]. На оси абсцисс вместо величин $(P_0/P)^2$ отложены значения дифференциальной мольной работы адсорбции $A^2 = [RT\ln P_0/P)]^2$, что лишь меняет масштаб этой оси.

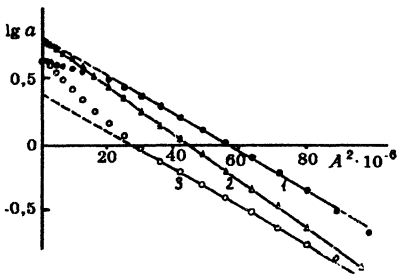


Рис. 13.14. Изотермы адсорбции бензола при 20 °С в линейной форме по (13.11) для активированных углей. *1* — СА из поливинилиденхлорида; *2* — СК из торфа; *3* — АГ из ископаемого угля (*a*, ммоль/г; *A*, кал/моль) [29].

Кривая *2* характерна для промышленных активированных углей. Экспериментальные точки лежат на прямой линии во всем изученном интервале давлений. Кривая *1* относится к активированному углю СА с весьма мелкими порами, полученному из поливинилиденхлорида. Интервал выполнимости уравнения ТОЗМ меньше, чем в предыдущем случае; отклонения наблюдаются при больших относительных давлениях, соответствующих левой части шкалы. Еще меньше интервал выполнимости для активированного угля АГ (кривая *3*) с высокой степенью активации.

Отклонения в выполнимости уравнения ДР стимулировали дальнейшее развитие ТОЗМ. Оказалось, что в случае особо тонкопористых адсорбентов экспериментальные данные значительно лучше описываются уравнением ДР, если показатель степени 2 в нем заменить на более высокие значения. В частности, для угля СА, показатель степени 3 отвечает значительно лучшему соответствию экспериментальным результатам: точки ложатся на прямую линию в широком интервале значений от 0,1 до 1.

Это навело на мысль об обобщении уравнения ТОЗМ в отношении величины показателя степени. Такое обобщение было предложено Дубининым и Астаховым в работе [22] на основе использования вместо распределения Гаусса распределения Вейбула степени заполнения микропор по дифференциальной мольной работе адсорбции. Полученное уравнение имеет вид

$$a = a_0 \exp\left[\left(-\frac{A}{\varepsilon_0}\right)^n\right], \qquad (13.12)$$

где $A = RT\ln(P_0/P)$, ε_0 — характеристическая энергия адсорбции для стандартного пара бензола, связанная с константой B в (13.10) соотношением

$$\varepsilon_0 = 4{,}574\sqrt{1/B}. \qquad (13.13)$$

В случае адсорбции других газов в знаменатель (13.12) необходимо в качестве сомножителя вставить коэффициент аффинности β. Если стандартное вещество — бензол, то коэффициенты афинности имеют значения, табулированные в работе [30].

Показатель степени n может принимать различные значения для разных типов микропористых твердых тел. Для активированных углей и цеолитов n может варьировать, принимая значения от 2 до 5. Способ определения n описан в [31]. О современной интерпретации показателя n и связи его величины не только с преобладающим размером микропор, но и с их неоднородностью будет сказано далее.

Продолжим рассмотрение кривых на рис. 13.14. В области относительно высоких давлений экспериментальные точки для угля АГ в довольно большом интервале отклоняются от прямолинейной зависимости. Было предположено [21], что это обусловлено образованием при высоких степенях обгара более крупных микропор в результате объединения соседних микропор, и структуру угля АГ можно представить как суперпозицию двух микропористых структур. Тогда уравнение ТОЗМ будет состоять из двух членов:

$$a = a_{01}\exp\left[-\left(\frac{A}{\varepsilon_1}\right)^2\right] + a_{02}\exp\left[-\left(\frac{A}{\varepsilon_2}\right)^2\right], \qquad (13.14)$$

a_{01} и ε_1 являются параметрами первой микропористой структуры, a_{02} и ε_2 — параметрами второй. На рис. 13.15 показаны результаты такого разделения в виде двух прямолинейных отрезков, соответствующих двум членам указанного уравнения. Видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на эти две прямые. В результате вычислений оказалось, что первая более микропористая структура угля АГ, в пересчете на жидкий адсорбат, имела объем 0,12 см^3/г и $\varepsilon_1 = 5500$ кал/моль, вторая 0,221 см^3/г, $\varepsilon_2 = 3030$ кал/моль соответственно.

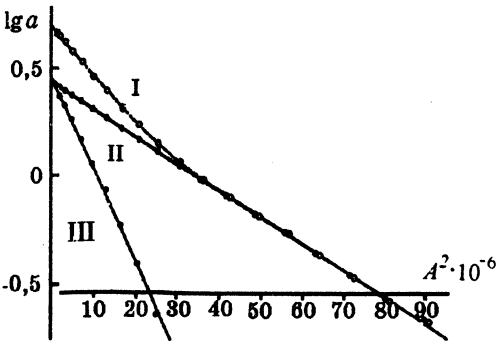


Рис. 13.15. Изотерма адсорбции бензола при 20 °С на активированном угле АГ в линейной форме по (13.13). I — кривая, построенная по одночленному уравнению ТОЗМ, II — первая микропористая структура, III — вторая микропористая структура (a, ммоль/г; A, кал/моль) [29].

13.9.2. Связь параметра ε_0 с размером микропор

Уже на ранних стадиях развития ТОЗМ считалось, что два параметра ее уравнения a_0 и B (или, в последующем, ε_0) являются структурными, т.е. отражают структуру микропор. Первый дает возможность приблизительной оценки объема микропор, второй качественно связан с их размером. Было известно, например, что глубокие степени активации (высокая степень обгара) приводят к уменьшению характеристической энергии ε_0 и, по многим данным (увеличение доступности пор для крупных молекул, увеличение скорости диффузии и др.), размер пор при этом увеличивается.

Важным шагом в развитии ТОЗМ было установление количественной зависимости ε_0 от размера микропор. Путь к этому открыли исследования малоугловым рассеянием рентгеновских лучей [57]. Радиус инерции R_i, измеренный этим методом, оказался в обратно пропорциональной зависимости от характеристической энергии ε_0 (кДж/моль):

$$R_i\,(\text{нм}) = 14{,}8/\varepsilon_0. \qquad (13.15)$$

Но радиусы инерции не являются размерами микропор, хотя и зависят от них. Для модели микропор в виде щели между круглыми дисками полуширина микропор x составляет приблизительно 0,88 от R_i [58]. Это соответствует экспериментальным исследованиям серии активированных углей [59], для которых, с одной стороны, изучена адсорбция бензола и определены величины ε_0, с другой стороны, методом молекулярных щупов (в двух вариантах: адсорбции из паровой фазы разных адсорбтивов и иммерсионной калориметрии — погружении образцов в ряд органических жидкостей) измерена полуширина микропор x.

В результате оказалось справедливым соотношение

$$x = \frac{K}{\varepsilon_0}, \qquad (13.16)$$

причем K слабо зависит от ε_0.

$$K = 13{,}03 - 1{,}53 \cdot 10^{-5}\varepsilon_0^{3,5}, \qquad (13.17)$$

как это хорошо видно из рис. 13.16. Этой зависимостью можно вос-

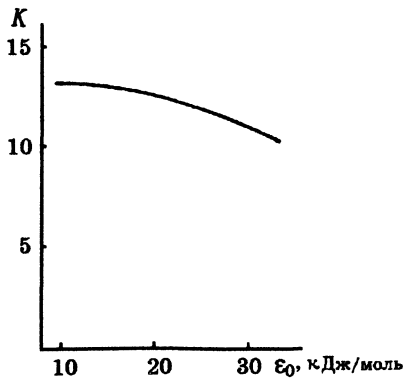


Рис. 13.16. Зависимость параметра K от ε_0 [60].

пользоваться для более точного определения размеров микропор; в большинстве работ Дубинина и сотр. коэффициент K в удовлетворительном приближении считается постоянным и равным 12,0*.

13.9.3. Неоднородные микропористые структуры и ТОЗМ

Долгое время допускалось, что многие активированные угли имеют преимущественно монопористую структуру микропор (мы не говорим здесь о мезо- и макропорах, которые почти всегда имеются в этих углях) и в некоторых случаях — бипористую, как было рассмотрено в разд. 13.9.1.

Однако как фактические данные о морфологии активированных углей, так и формальные признаки разной степени выполнимости уравнений ТОЗМ свидетельствуют о действительной неоднородности этих систем.

Действительно [58], уже исходные материалы — ископаемые угли растительного происхождения имеют неоднородную структуру. После карбонизации они состоят из псевдографитовых кристаллитов разного размера. По оценке в [61], их диаметр колеблется от 0,6 до 3,0 нм, а число углеродных слоев в каждом от 2 до 5. На призматических гранях кристаллитов имеются высокоуглеродные радикалы аморфного строения. При активировании происходит неравномерное выгорание в первую очередь аморфного углерода, а затем более мелких кристаллитов. Все это приводит к тому, что микропоры в активированных углях распределены в некотором интервале размеров. Более однородны угли, получаемые из полимерных материалов.

Что касается формальных признаков, то Стекли и сотр. [59] отмечают, что в общем случае линейность графиков ТОЗМ не может служить однозначным доказательством однородности структуры, хотя широта интервала, в котором выполняется уравнение ТОЗМ является указанием на степень однородности микропор. На рис. 13.17 показан пример выполнимости уравнения ДР в очень широком интервале значений y, пропорциональных $\log^2(P_0/P)$ для углей марки Т и Carbosieve, полученных из полимеров, а на рис. 13.18 — другой пример выполнимости этого уравнения в очень узком интервале y для угля F-02, полученного из материала растительного

* Правда, в одной из последних работ [27] авторы рекомендуют для лучшей стыковки с распределением размера пор, получаемым методом капиллярной конденсации, использовать значение $K = 10$. Однако эта рекомендация основана лишь на соображениях подгонки к результатам другого метода, а не на экспериментальном определении величины K.

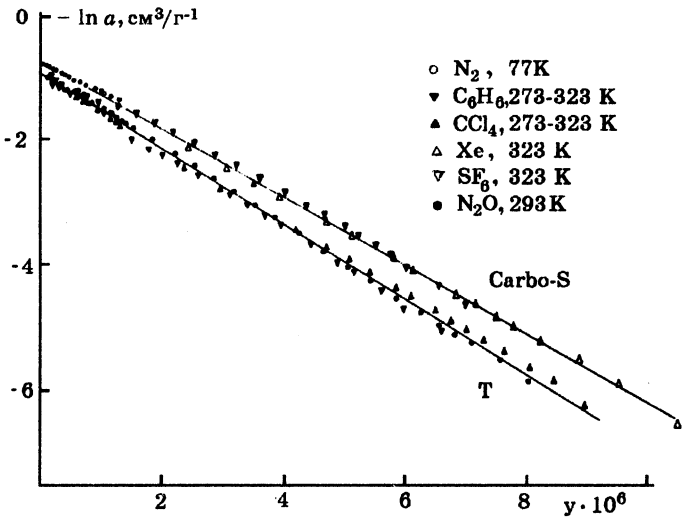


Рис. 13.17. Линейный график адсорбции различных адсорбтивов (разные точки) на активированных углях Carbosieve и T, построенный по (13.11).

На оси абсцисс отложены величины $y = (T/\beta)^2[\lg(P_0/P)]^2$. Совмещение точек достигнуто использованием коэффициентов аффинности β [62].

происхождения при высокой степени активирования. Как будет показано далее в этом разделе, характеристикой степени неоднородности является величина дисперсии Δ. По этой характеристике, первые два угля имеют высоко однородную структуру (Δ близка к нулю), третий — весьма неоднородную (Δ = 0,29). Другим формальным признаком неоднородности является значение показателя n в уравнении ТОЗМ, обеспечивающее лучшее соответствие этого уравнения экспериментальным данным. Чем меньше этот показатель, тем более неоднородна структура пор. Для первых двух углей $n = 2$, для третьего $n = 1{,}47$.

Стекли и сотр. [59] считают, что использование двучленного уравнения ТОЗМ (13.14) можно рассматривать как математический прием, улучшающий описание экспериментальных результатов, а не как результат наличия двух однородных микропористых структур. По их мнению, вероятность образования двух таких однородных структур в углеродных адсорбентах не велика.

Подход Стекли с сотр. [63] для описания адсорбции в неоднородных микропористых структурах состоял в представлении, что общая величина адсорбции в таких системах складывается из ад-

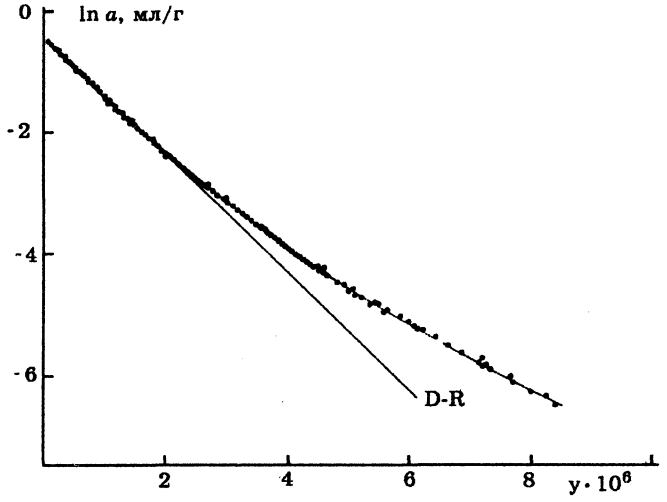


Рис. 13.18. Линейный график адсорбции на неоднородно-пористом активированном угле F-02 [62].
Обозначения те же, что на рис. 13.17.

сорбции в отдельных ее частях. Для каждого фрагмента такой системы имеются свои собственные значения величин предельной адсорбции a_{oj} (или сорбционного объема W_{oj}) и констант B_j или ε_{oj}. Тогда общая адсорбция будет выражаться уравнением

$$a = \sum_j a_{oj} \exp\left[- B_j (T/\beta)^2 \lg^2 (P_0/P) \right]. \qquad (13.18)$$

Простейший случай бипористой системы описывается уравнением (13.14). Если допустить, что в образце фрагменты структуры имеют непрерывное распределение, то суммирование необходимо заменить интегрированием

$$a = \int_0^\infty f(B) \exp\left[- B (T/\beta)^2 \lg^2 (P_0/P) \right] dB. \qquad (13.19)$$

Принимая допущение о гауссовой форме распределения a_{oj} по B_j, получим выражение

$$a = a_0 \exp(-B_0 y) \exp(y^2 \Delta^2/2)[1 - \mathrm{erf}(x)]/2, \qquad (13.20)$$

где $y = (T/\beta)^2 \lg^2 (P_0/P)$, $x = (y - B_0/\Delta^2)\sqrt{2}$.

Здесь B_0 соответствует максимуму кривой распределения, Δ — дисперсия распределения.

Уравнение (13.20) получило название обобщенного уравнения ДР или уравнения ДРС. Его константы a_0, B_0 и Δ являются параметрами данного микропористого образца. Они определяются по экспериментальной изотерме адсорбции при помощи ЭВМ.

Дальнейшее развитие этого подхода предложено Дубининым в работе [64]. Он считает, что более естественно для неоднородных структур принимать допущение не о распределении энергетических констант B или ε, а непосредственно полуширины микропор x.

Рассмотрим сначала модифицированную форму уравнения ТОЗМ для однородной структуры микропор. Исходное уравнение

$$a = a_0 \exp\left[-\frac{A}{\beta\varepsilon_0}\right]^2. \tag{13.21}$$

С учетом того, что $\varepsilon_0 = K/x$, уравнение (13.21) принимает вид

$$a = a_0 \exp\left[-\frac{Ax}{\beta K}\right]^2. \tag{13.22}$$

Объединив константы β и K и выразив их в форме

$$(1/\beta K)^2 = m, \tag{13.23}$$

получим уравнение ТОЗМ для однородных структур в виде зависимости a от x:

$$a = a_0 \exp[-mx^2A^2]. \tag{13.24}$$

Если принять допущение о нормальном распределении величины адсорбции по полуширине микропор

$$\frac{da}{dx} = \frac{a_0}{\Delta\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x_0-x)^2}{2\Delta^2}\right], \tag{13.25}$$

где a_0 — полная адсорбционная емкость микропор, x_0 — полуширина микропор в максимуме кривой распределения и Δ — дисперсия распределения, то уравнение изотермы в интегральной форме будет иметь вид

$$a = \frac{a_0}{\Delta\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \exp\left[-\frac{(x_0-x)^2}{2\Delta^2}\right] \exp\left[-mx^2A^2\right] dx. \tag{13.26}$$

После интегрирования получим уравнение ДС изотермы адсорбции ТОЗМ для неоднородных микропористых структур:

$$a = \frac{a_0}{2\sqrt{1+2m\Delta^2A^2}} \exp\left[-\frac{mx_0^2A^2}{1+2m\Delta^2A^2}\right]\left[1+\mathrm{erf}\left(\frac{x_0}{\Delta\sqrt{2}\sqrt{1+2m\Delta^2A^2}}\right)\right]. \quad (13.27)$$

В нем величина адсорбции a для данного адсорбента, имеющего полную адсорбционную емкость a_0, выражена в функции от относительного давления через $A = RT\ln(P_0/P)$, преобладающего размера микропор x_0 и распределения этого размера через Δ. Параметрами для данного адсорбента являются a_0, x_0 и Δ. Они вычисляются на ЭВМ по экспериментальной изотерме адсорбции.

В качестве примера, показывающего влияние дисперсии Δ на форму кривых распределения, на рис. 13.19 показаны результаты, полученные из изотерм адсорбции бензола для двух активированных углей с резко различной величиной Δ. Интересно, что для образца АУ-1 с узким распределением параметры a_0, x_0 и Δ, определенные уравнениями ДРС и ДС, оказались очень близкими, тогда как для образца АУ-2 с широким распределением они значительно различались, причем параметр a_0, вычисленный по ДРС, вообще лишен физического смысла: он в 1,5 раза больше экспериментально определенной предельной адсорбции бензола. Поэтому в общем случае безусловно предпочтительнее использовать уравнение ДС, чем уравнение ДРС.

Выше говорилось о том, что определение параметров микропористой структуры из уравнения ДС по экспериментальным дан-

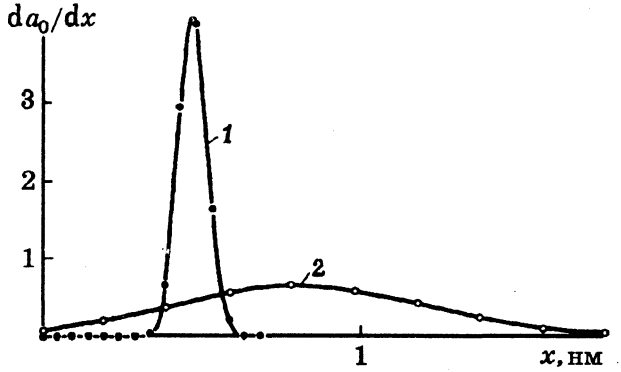


Рис. 13.19. Кривые распределения адсорбционной емкости микропор по их полуширине.
1 — АУ-1, $\Delta = 0{,}034$; *2* — АУ-2, $\Delta = 2{,}24$ [64].

ным требует вычислений на ЭВМ. Вероятно, потенциальных потребителей таких определений заинтересует работа Дубинина и сотр. [65], в которой показана возможность простого определения этих параметров без помощи ЭВМ. Для этого экспериментальные данные в виде изотерм адсорбции на микропористом адсорбенте формально описываются двучленным уравнением ТОЗМ в виде

$$a = a_{01} \exp[-mx_{01}^2 A^2] + a_{02} \exp\,[-mx_{02}^2 A^2]. \qquad (13.28)$$

Из двух линейных графиков этого уравнения рассчитываются параметры a_{01}, a_{02}, x_{01}, x_{02}. Формально они отражают суперпозицию двух однородных структур с этими параметрами.

На основании теории независимых математических ожиданий единые параметры для неоднородного образца могут быть формально рассчитаны из параметров двух составляющих однородных структур по уравнениям

$$a_0 = a_{01} + a_{02}, \qquad (13.29)$$

$$x_0 = \frac{x_{01}a_{01} + x_{02}a_{02}}{a_{01} + a_{02}}, \qquad (13.30)$$

$$\Delta = \left[\frac{(x_{01}-x_0)^2 a_{01} + (x_{02}-x_0)^2 a_{02}}{a_{01}+a_{02}}\right]^{0,5}. \qquad (13.31)$$

Оказалось, что вычисленные таким образом параметры a_0, x_0 и Δ находятся в удовлетворительном согласии с точно вычисленными на ЭВМ по уравнению ДС. Это дает возможность приблизительного определения параметров микропористой структуры элементарным расчетом без использования ЭВМ. Детали таких расчетов читатель может найти в оригинальной работе [65].

Если известно распределение микропор (т.е. известна величина Δ), то учитывая, что для щелевидных пор поверхность элемента пор dA ($м^2/г$)

$$dA = 10^3 \cdot dV/X, \qquad (13.32)$$

где dV — объем элемента пор с полушириной x (нм), можно вычислить удельную поверхность образца, предварительно переведя величину предельной адсорбции a_0 в объем жидкого адсорбата V_0 (мл/г) [64]:

$$A = \frac{V_0 \cdot 10^3}{\Delta\sqrt{2\pi}} \int_{x_{min}}^{\infty} \frac{1}{x} \exp\left[-\frac{(x_0-x)^2}{2\Delta^2}\right] dx. \qquad (13.33)$$

Естественно, что величина доступной поверхности будет зависеть от нижнего предела интегрирования, т.е. от полуширины микропор, доступной для данного адсорбтива. Так, для бензола Дубинин [64] рекомендует брать величину $x_{min} = 0{,}25$ нм. Для указанных образцов получены значения A 980 для АУ-1 и 820 $м^2/г$ для АУ-2. Эти значения очень близки к величинам A, вычисленным из преобладающего размера пор x_0 ($A = 10^3\ V_0/x_0$), что неудивительно, учитывая симметричную форму кривой нормального распределения.

Резюмируя, можно сказать, что уравнение ДС в настоящее время наиболее полно отражает зависимость адсорбции в микропористых системах как от внешних условий (температуры и давления пара), так и от характеристик адсорбента. Подчеркнем еще раз, что прежде чем использовать это уравнение, необходимо экспериментальную изотерму исправить на адсорбцию в других разновидностях пор с помощью любого из сравнительных методов.

Точность описания адсорбции и определения параметров микропор с помощью этого уравнения зависит в основном от двух принятых допущений, касающихся величины константы K в (13.22) и формы распределения в (13.25). Представление об оправданности этих допущений можно составить, например, сравнивая кривые распределения размеров микропор, полученные по (13.25), и независимым методом молекулярных щупов (рис. 13.20). Еще несколько сопоставлений сделано в разд. 13.20.5.4. Видно, что распределения, полученные обоими методами в области, доступной для метода молекулярных щупов, близки.

Заключая разделы, посвященные ТОЗМ, следует сказать, что эта теория проделала блистательный путь от эмпирического описания адсорбционных явлений в микропористых системах до общепризнанной теории, константы уравнения которой, особенно в их последнем варианте, имеют ясный физический смысл и получили подтверждение независимыми оценками.

Тем не менее, она все еще содержит элементы эмпиризма. Это в первую очередь относится к сохранившемуся постулату о форме распределения по молярной работе адсорбции, к которому теперь прибавилось допущение о гауссовой форме распределения адсорбционного объема по ширине пор в неоднородных структурах. Нет сомнения, что в реальных системах это распределение может быть самым различным. Полученное согласие с методом молекулярных щупов в нескольких единичных работах нельзя рассматривать как общее доказательство принятого распределения. Все еще в некоторых работах применяется эмпирический подбор показателя экспо-

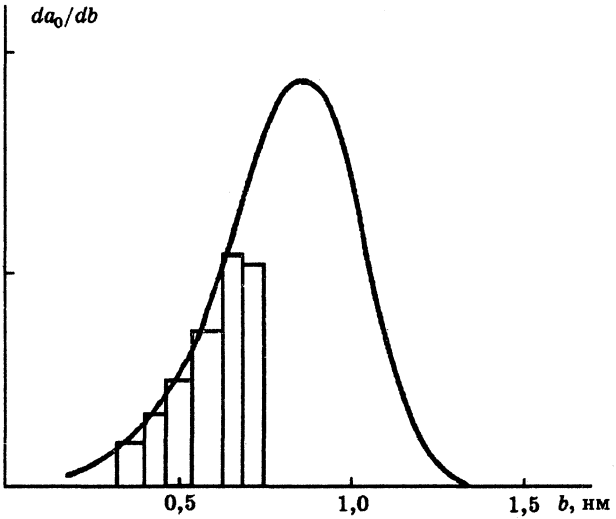


Рис. 13.20. Кривая распределения ширины b микропор для угля СЕР-59, рассчитанная по ур. ДРС, и гистограмма, полученная методом молекулярных щупов [59].

ненты n уравнения, а в самых последних — подбор коэффициента K, позволяющего перейти от энергетической константы к размеру микропор.

Указанные замечания ни в коем случае нельзя рассматривать как "придирки" к теперешнему состоянию теории, а скорее как призыв к ее дальнейшему совершенствованию. Такой критический подход можно применить к любой теории в любой области наук, ибо не существуют, да и навряд ли появятся такие теории, которые раз и навсегда объяснят все многообразие закономерностей материального мира. По-видимому, предстоят еще многие исследования, прежде чем будет создана строгая, физически обоснованная теория адсорбции в микропористых системах.

13.10. Применение сравнительных методов

Важное значение в изучении адсорбционных свойств и текстуры микропористых материалов имеют сравнительные методы. Напомним (см. гл. 7), что они основаны на сравнении адсорбционных свойств исследуемого и эталонного (стандартного) образцов, при-

чем последний должен быть надежно изучен по возможности несколькими методами. Адсорбционные свойства эталона могут быть выражены несколькими способами (толщиной адсорбционной пленки в t-методе, относительной величиной адсорбции в α_s-методе, абсолютной величиной адсорбции в собственно сравнительном методе), что не влияет на конечный результат сравнения.

Оно проводится в виде графиков, на оси абсцисс которых откладывается одна из перечисленных величин, на оси ординат — величина адсорбции на исследуемом образце. В случае полной аффинности изотерм для сравниваемых образцов график выражается прямой линией, проходящей через начало координат. При частичной аффинности (например, в области полимолекулярной адсорбции) прямая линия получается в ограниченном интервале величин адсорбции (или соответствующих им относительных давлений) и отклонения от прямой за пределами этого интервала указывают на важные отличия в адсорбционном поведении исследуемого образца, вызванные геометрическими (пористая структура) или химическими (природа поверхности) причинами. График может выражаться и двумя прямыми линиями и тогда важное значение имеет их наклон и точка пересечения.

В гл. 7 и 8 было продемонстрировано применение сравнительных методов для определения удельной поверхности твердых тел и для вычисления площади, занимаемой молекулами адсорбата в монослое, а также для определения поверхности металла на носителях. В последующих разделах будет показано их использование для изучения адсорбционных свойств микропористых адсорбентов и для изучения их текстуры.

13.11. Микропоры в силикагелях

Как уже указывалось, микропорами в силикагелях является область вокруг мест контакта глобул, образующая так называемые кольцевые поры (рис. 13.21). В случае больших глобул микропоры имеют малые размеры и их объем на единицу массы образца очень невелик. Для маленьких глобул (и соответствующей им большой удельной поверхности) в область микропор может попасть кольцевой поясок поперечным сечением всего в одну молекулу адсорбата, но их объем (из-за малости массы, отнесенной к одному пояску) значительно больше, он может доходить до 20 % от общего объема пор [33]. Обязательным условием наличия микропор в силикагелях и других глобулярных структурах является отсутствие зарас-

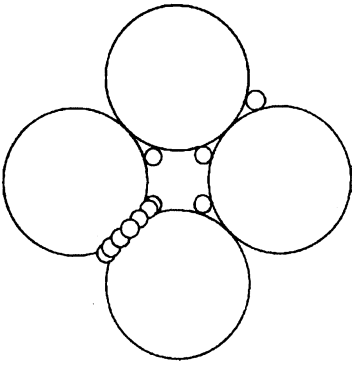


Рис. 13.21. Модель адсорбции азота на силикагеле.

тания области контакта глобул, вызванного, например, процессами старения.

Такого же типа микропоры образуются при продольной укладке иглообразных частиц. Они безусловно относятся к ультрамикропорам. Супермикропоры за пределами области, примыкающей к контакту глобул или игл, очень скоро переходят в мезопоры из-за быстро удаляющихся стенок пор. В этом и состоит важная особенность микропор такого типа, отличающая их от микропор в других системах, особенно в активированных углях и цеолитах. Если в последних по мере заполнения пор их свободное пространство сокращается и адсорбированные молекулы приближаются друг к другу, то характер заполнения рассматриваемых микропор совершенно иной.

На рис. 13.22 представлены сравнительные графики [33] для адсорбции азота на силикагеле № 8 — наиболее мелкопористом силикагеле эталонного ряда и № 3 — мезопористом силикагеле с заросшей областью контакта глобул. Экспериментальное исследование адсорбции в этих силикагелях, выполненное в очень широком

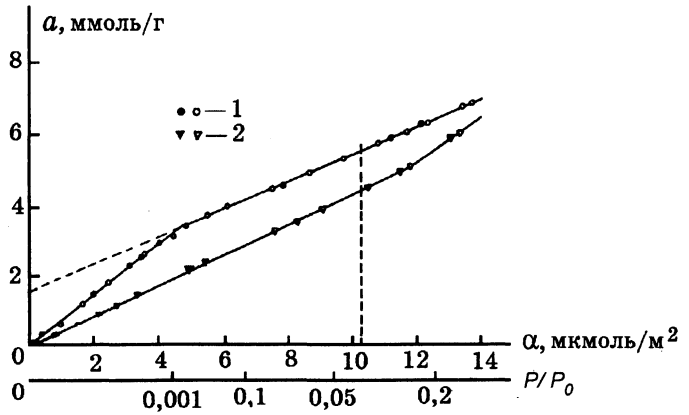


Рис. 13.22. Сравнительные графики для адсорбции азота (77 K) на силикагеле № 8 (*1*) и № 3 (*2*) [33].

Темные точки — десорбция. Вертикальная штриховая линия соответствует монослою.

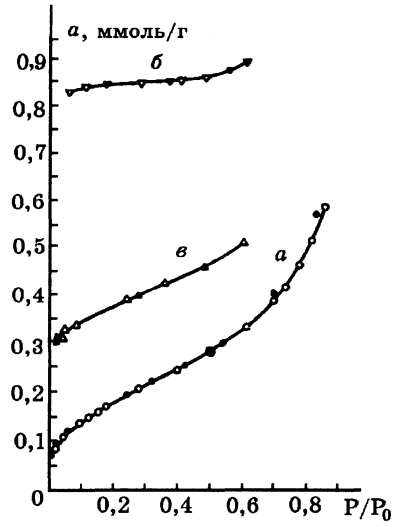


Рис. 13.23. Изотермы адсорбции аргона.

а — на мезопористом силикагеле; *б* — на цеолите NaY; в — на смеси 77 мас. % SiO_2 + 23 мас. % цеолита (темные точки — десорбция) [35].

интервале относительных давлений, позволило построить сравнительные графики для области очень малых P/P_0, вплоть до значений 10^{-7}, важной для изучения микропористости*. Видно, что для силикагеля № 3 сравнительный график прямолинеен и проходит через начало координат. Это значит, что в широкой области давлений изотермы адсорбции на этом силикагеле и на эталонном образце (которым был непористый гидратированный кварц с удельной поверхностью 6 $м^2/г$) аффинны**. Для микро-, мезопористого силикагеля № 8 наблюдались два прямолинейных участка сравнительного графика. Первый участок интерпретирован как соответствующий суммарной адсорбции в ультрамикропорах кольцевого пояска и на остальной поверхности глобул, а точка перелома — окончанию заполнения микропор при $P/P_0 = 0{,}001$. Наклон второго участка дал возможность вычислить удельную поверхность за пределами микропор (380 $м^2/г$), а экстраполяция этого участка отсекала на оси ординат отрезок, численно соответствующий полной адсорбционной емкости микропор (1,65 ммолей/г). Обсуждение причин аффинности изотерм при заполнении микропор будет сделано в разд. 13.15.

Чтобы проверить версию микропористости вблизи контакта глобул в работе [33], проведен расчет адсорбции азота для глобулярной модели [34] силикагеля № 8 в виде касающихся сферических частиц диаметром 5 нм и средним числом касаний 7,4. Оказалось, что полной адсорбционной емкости микропор, найденной из сравнительного графика, отвечает как раз число молекул азота, умещающихся в кольцевом пояске.

* Изотерма адсорбции азота для силикагеля № 8 приведена на рис. 13.5.

** Небольшой подъем графика при $P/P_0 \sim 0{,}15$ вызван, вероятно, кооперативным характером адсорбции на конечных стадиях заполнения наиболее мелких межглобулярных полостей.

Другая проверка корректности сравнительного метода была проведена в работе [35] на модельной смеси цеолита (23 %) и мезопористого силикагеля (77 %) с известными текстурными характеристиками обоих компонентов этой смеси. Изотермы адсорбции аргона были изучены как на отдельных компонентах, так и на их смеси (рис. 13.23). Из сравнительного графика для смеси были получены удельная поверхность мезопор 143 $м^2/г$ и полная адсорбционная емкость микропор 1,94 ммоль/г, которые оказались в близком согласии с величинами, заданными составом смеси 137 $м^2/г$ и 1,93 ммоль/г соответственно. Такая же, правда, менее полная проверка, была сделана в работе [36].

Эти данные свидетельствует о том, что сравнительный метод дает надежные данные о текстурных параметрах микро-, мезопористых глобулярных систем.

13.12. Микропоры в активированных углях

Как сказано ранее, развитие теории адсорбции в микропорах обязано в первую очередь многочисленным исследованиям, выполненным на активированных углях. Это объясняется тем, что в этих адсорбентах сильно развита микропористость и, в противоположность глобулярным системам, микропоры в них играют определяющую роль в процессах адсорбции. Если в глобулярных системах микропоры (в основном ультрамикропоры) ограничены небольшой областью вблизи контактов глобул, то в активированных углях они имеют иную геометрию и более широкий диапазон размеров.

Прямым изучением структуры углей с помощью электронной микроскопии высокого разрешения (см. гл. 9), а также косвенными аргументами, полученными адсорбционными исследованиями (так в [66] найдено, что в ультрамикропористых углеродных адсорбентах плоские молекулы типа бензола адсорбируются, а близкие к шарообразным такого же объема — не адсорбируются), доказано, что микропоры активированных углей имеют преимущественно щелевидную форму* с шириной пор от 0,30 до 2,0 нм.

В дополнение к тому, что сказано о классификации пор в разд. 13.2, следует заметить, что этот интервал довольно условен. Если допустить, что щелевой зазор между псевдографитовыми слоями углерода может иметь широкий диапазон размеров, то минимальная его абсолютная величина должна быть близкой к нулю, а максимальная определяется областью начала капиллярной конден-

* Щелевидная форма пор была доказана также в гибсите и байерите методом двойного лучепреломления [37].

сации в мезопорах, которые очень часто также имеются в активированных углях. Поскольку разделение различных пор на классы возникло на основе изучения их адсорбционных свойств, то минимальный размер микропор определяется минимальным ван-дерваальсовым диаметром адсорбируемых молекул, т.е. около 0,30 нм (вода 0,28 нм, азот 0,3, гелий 0,3, бензол 0,35, аргон 0,38, диоксид углерода 0,28 нм)*. Максимальный размер микропор, отвечающий началу капиллярной конденсации для этих же адсорбтивов, действительно близок к 2,0 нм.

Что касается разделения микропор на ультрамикропоры и супермикропоры, то если придерживаться определения, что к первым относится область повышенного адсорбционного потенциала, а вторые являются промежуточными между ультрамикропорами и мезопорами, то и тогда в указанном интервале граница между двумя разновидностями будет иметь "плавающий" характер в зависимости от размеров адсорбируемых молекул (см. разд. 13.2). Поскольку большинство исследований микропористости выполнено с помощью адсорбции азота и бензола, реже аргона, в приводимом ниже анализе размерами щелевидных ультрамикропор будет считаться интервал 0,30—0,7 нм, супермикропор — интервал 0,7—2,0 нм.

13.13. Применение сравнительных методов к пористым сажам

Одно из первых исследований микропористых углеродных адсорбентов сравнительными методами было выполнено де Буром и сотр. [38], которые использовали разработанный ими t-метод для изучения размеров пор в сажах. В этой работе была изучена адсорбция азота на пяти образцах канальных саж. Для примера на рис. 13.24 показан v—t-график для сажи Carbolak. После предположенной авторами линейной части (штриховая линия) график в интервале величин t от 0,35 до 0,75 нм имел криволинейную форму, а затем выходил на прямую, наклон которой отвечает внешней поверхности глобул сажи 280 $м^2/г$ с хорошим согласием с измеренной электронным микроскопом поверхностью (264 $м^2/г$). Криволинейная часть графика была интерпретирована как относящаяся к постепенному заполнению азотом щелевидных пор внутри глобул. Их размер от

* Говоря о минимальном размере микропор, всегда нужно иметь в виду, что для достижения равновесных значений адсорбции в приемлемое для экспериментальных измерений время минимальные размеры пор должны быть несколько больше размеров адсорбируемых молекул.

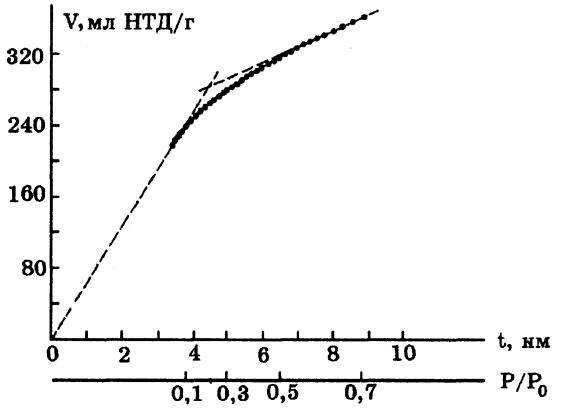


Рис. 13.24. V—t-график для адсорбции азота на пористой саже Carbolac [38].

0,7 до 1,5 нм был оценен из границ этого отрезка в предположении, что ширина пор равна удвоенной толщине адсорбционной пленки.

Это определение, вероятно, следует признать грубо ориентировочным вследствие того, что оно основано на предположении одинаковых адсорбционных свойств микропористой сажи и стандартных образцов, для которых была использована универсальная t-кривая, полученная в работе [39]. Действительно, это предположение означает, что заполнение щелевидных пор данного размера заканчивается, когда величина адсорбции в них соответствует удвоенной толщине адсорбционной пленки на эталонном образце. Поскольку адсорбция в микропорах существенно превышает адсорбцию на открытой (или эквивалентной ей) поверхности, ширина пор, определенная таким образом, скорее всего преуменьшена.

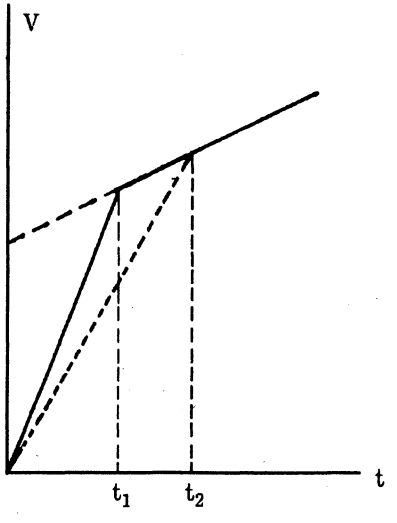


Рис. 13.25. Схема v—t-графика, показывающая действительную (t_2) и преуменьшенную (t_1) толщину адсорбционной пленки.

Это можно видеть из схемы на рис. 13.25. Если точка перелома v—t-графика соответствует действительному заполнению пор данного размера в условиях повышенного адсорбционного потенциала*, то это заполнение происходит при меньших P/P_0 (и, значит, при меньших величинах t_1), чем при равном потенциале (т.е. при величинах t_2). Это означает, что значение $2t_1$ преуменьшает действительную величину пор. Эти же соображения приводят к выводу, что оцененная из наклона штриховой прямой удельная поверхность микропор 692 м^2/г (после вычитания внешней поверхности глобул), вероятнее всего, преувеличена.

13.14. Применение сравнительных методов к активированным углям

В литературе можно найти довольно много примеров использования сравнительных методов для изучения адсорбционных свойств и текстуры активированных углей.

На рис. 13.26, *б* приведен α_s-график для адсорбции азота на ультрамикропористом угле Carbosieve. Видно, что после прямолинейного подъема начальной части графика (штриховая линия означает предполагаемую адсорбцию в микропорах при малых заполнениях) его дальнейшая криволинейная форма обусловлена постепенным заполнением ультрамикропор разного размера. К сожалению, адсорбция при самых малых давлениях не изучена и действи-

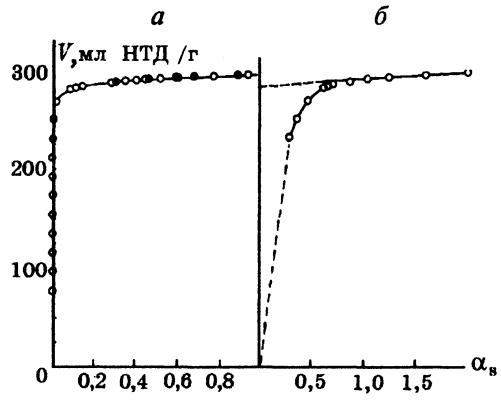


Рис. 13.26. Изотерма адсорбции азота на ультрамикропористом угле Carbosieve (*а*), α_s-график (*б*) [40].

* Причина повышенного адсорбционного потенциала в микропорах рассматривается далее (см. разд. 13.19).

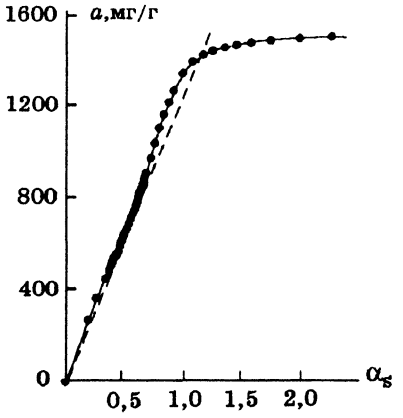


Рис. 13.27. a_s-График для адсорбции азота на активированном угле MCMB [41].

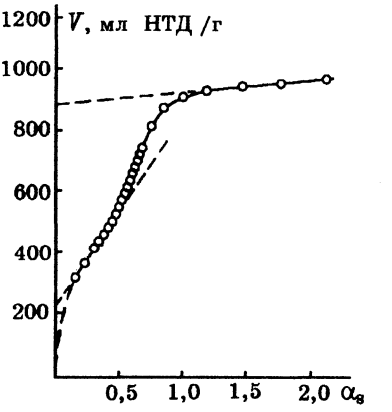


Рис. 13.28. a_s-График для адсорбции азота на активированном угле AX21 [40].

тельная форма α_s-графика в этой области неизвестна, хотя его прямолинейная форма для этого образца весьма вероятна.

Очень своеобразна форма α_s-графика для области супермикропор. После почти прямолинейного подъема начальной части графика на рис. 13.27 в дальнейшем его крутизна возрастает, а затем в результате постепенного заполнения микропор уменьшается. Для активированного угля AX21 α_s-график (рис. 13.28) имеет два криволинейных подъема в области ультрамикропор и супермикропор соответственно. На рис. 13.29 для угля Super Sorb также видны два аналогичных подъема. Таким образом, на четырех сравнительных графиках для активированных углей можно отметить следующие характерные особенности:

1. В области ультрамикропр для двух углей видны практически прямолинейные графики, для двух других — криволинейные.

2. В области супермикропор для всех трех углей, где эта разновидность микропор имелась,

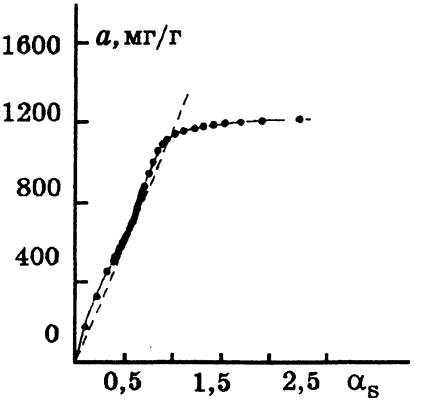


Рис. 13.29. a_s-График для адсорбции азота на активированном угле Super Sorb [41].

α_s-графики круто поднимались, затем их наклон уменьшался. Подробнее вопрос об интерпретации наклона сравнительных графиков рассмотрен в разд. 13.15—13.17.

13.15. Интерпретация сравнительных графиков в области ультрамикропор

Рассмотрим сначала причины прямолинейности сравнительных графиков в этой области. В разд. 13.11 указывалось, что сравнительный график для силикагеля № 8 в начальной части также имеет вид прямой линии.

Возникает вопрос, как могут быть аффинны изотермы на непористом (или крупнопористом) стандартном образце с послойным характером адсорбции с изотермами в ультрамикропорах, в которых постулировалось их объемное заполнение? Если исключить разного рода компенсационные эффекты, которые возможны в отдельных случаях, то следует искать объяснение прямолинейности, рассматривая характер роста адсорбции с возрастанием относительного давления в конкретных моделях микропор. При этом не следует забывать, что почти всегда наряду с ультрамикропорами в образцах имеются другие разновидности пор, для которых аффинность изотерм адсорбции гораздо более вероятна.

Итак, при каких условиях изотермы адсорбции в ультрамикропористой части образцов аффинны с изотермами адсорбции в эталонном образце? По-видимому, должны быть три условия. Первое состоит в том, что в ультрамикропорах практически каждая адсорбированная молекула находится на поверхности, второе — в том, что размеры микропор примерно одинаковы, и третье — в том, что поверхность ультрамикропор или однородна, или примерно в такой же степени неоднородна, как и для эталонного образца.

Выполнимость первого условия вытекает из определения ультрамикропор как области повышенного адсорбционного потенциала. Для кольцевых пор в глобулярных системах она ограничена кольцевым пояском сечением в одну адсорбированную молекулу, которая находится на поверхности двух касающихся частиц [42]. Для щелевидных пор в углеродных адсорбентах адсорбционный потенциал повышен в щелях шириной в две адсорбированных молекулы (разд. 13.6) и, следовательно, каждая молекула также находится на поверхности. Даже для цилиндрических пор, которые мы здесь не рассматриваем, потенциал повышен в порах диаметром в три адсорбированных молекулы, т.е. только одна из каждых семи адсор-

бированных молекул не находится на поверхности, а для сферической полости такого размера — только одна из каждых тринадцати молекул. Таким образом, по крайней мере для щелевидных пор, это условие полностью выполняется, а для цилиндрических и сферических пор — в очень большой степени.

Второе условие выполняется далеко не всегда. Из четырех приведенных примеров в двух случаях изотермы были аффинными, в двух — неаффинными. Действительно, если размеры микропор неодинаковы, то с ростом давления происходит их последовательное заполнение и выключение из последующего адсорбционного процесса, что и приводит к неаффинности. Если все микропоры одинаковы, то постепенное увеличение степени их заполнения будет одинаковым для всех пор. Отсюда важно и обратное заключение: если сравнительные графики прямолинейны (при выполнении двух других условий), ультрамикропоры однородны по размеру.

Третье условие не требует никаких комментариев, оно вполне очевидно.

Почему при перечислении этих условий не было выдвинуто еще одно, а именно равенство адсорбционных потенциалов в ультрамикропорах и у поверхности эталонного образца? Можно вопрос поставить иначе: почему в условиях очевидного различия адсорбционных потенциалов в этих двух системах изотермы адсорбции все же аффинны, т.е. сравнительные графики прямолинейны? Ответ заключается в том, что при выполнении перечисленных условий **возрастание** величины адсорбции с ростом давления происходит в этих системах одинаковым темпом, хотя **абсолютные** значения поверхностных концентраций, конечно, разные — адсорбция в микропорах значительно больше, чем на эталонном образце (см. табл. 13.1). Как уже говорилось (разд. 13.5), это возрастание характеризуется крутизной изотермы (или крутизной сравнительного графика). Но из этого можно сделать очень важное обратное заключение: из наклона сравнительного графика нельзя определять удельную поверхность микропор*.

Из сделанного выше анализа следует, что наиболее вероятной причиной криволинейности сравнительных графиков для адсорбции в ультрамикропорах является, по-видимому, неоднородность их размеров, хотя не исключено и влияние неоднородности поверхности (вернее — разной степени неоднородности) сравниваемых образцов. Возможно, что из формы криволинейного сравнительного графика можно в будущем сделать количественную оценку распределения ультрамикропор по размерам.

* См. следующий раздел.

13.16. Интерпретация наклона сравнительных графиков

Рассмотрим вопрос о крутизне сравнительных графиков более подробно. Анализ начнем со случая, когда для микро-, мезопористой системы сравнительный график состоит из двух прямолинейных отрезков. Наклон графика после точки их перелома дает возможность определить удельную поверхность мезопор. Можно ли получить какую-либо информацию из наклона первой части графика до точки перелома?

В предыдущем разделе мы говорили о том, что этот перелом (после вычитания величин одновременно идущей адсорбции в мезопорах) не дает возможности определить удельную поверхность микропор из-за разной плотности упаковки молекул в микропорах и эталонном образце. Рассмотрим этот вопрос несколько подробнее.

Как говорилось в разд. 13.5, крутизна изотермы в микропорах а, следовательно, и крутизна сравнительных графиков определяется двумя факторами — адсорбционной емкостью микропор и адсорбционным потенциалом в них. На рис. 13.30 показано раздельно влияние этих факторов. Из рис. 13.30, *а* видно, что для двух образцов *1* и *2* с одинаковым объемом пор (отсечка на оси ординат $a_{ми}$) адсорбционный потенциал для первого образца (более крутая прямая) больше, чем для второго, вследствие чего микропоры первого образца заполняются при меньшем относительном давлении. Рис. 13.30, *б* показывает, что для двух образцов с одинаковым адсорбционным

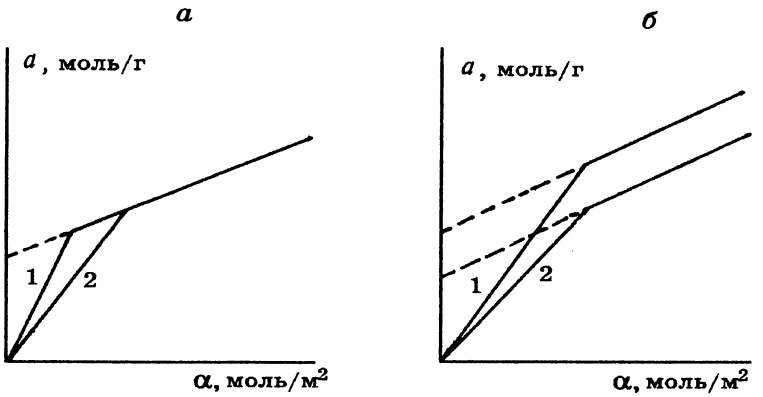


Рис. 13.30. Сравнительные графики для образцов *1* и *2*, показывающие влияние на их наклон адсорбционного потенциала (*а*) и объема микропор (*б*).

потенциалом (заполнение микропор происходит при одном и том же давлении) более крутая прямая у первого образца, имеющего бóльший объем пор (бóльшую отсечку на оси ординат).

Сравнительные графики, построенные для реальных систем, отражают совместное влияние обоих факторов, поэтому из их наклона нельзя сделать заключение о влиянии усиленного в микропорах адсорбционного потенциала. Например, из того факта, что первая область верхнего сравнительного графика круче, чем вторая (рис. 13.31), нельзя сделать заключение о более высоком адсорбционном потенциале в микропорах потому, что наклон в области I мог быть обусловлен очень большим объемом микропор, а вовсе не адсорбционным потенциалом, а малый наклон в области II — небольшой удельной поверхностью мезопор. Наоборот, малый наклон области I нижнего графика не дает оснований делать заключение о меньшем адсорбционном потенциале, так как в этом случае малый наклон обусловлен малым объемом микропор.

В принципе, такой формы сравнительные графики с переломом кривых возможны в случае бипористой системы, совсем не имеющей микропор, но состоящей, например, из мезопор двух резко различающихся размеров, но с одинаковым адсорбционным потенциалом (и равным, к тому же, адсорбционному потенциалу эталона). Тогда области I сравнительного графика отвечает одновременно идущая адсорбция в обеих разновидностях, точка перелома — окончанию заполнения меньших мезопор, наконец, область II — продолжающейся адсорбции в более крупных мезопорах.

В таком случае возникает вопрос, можно ли по форме сравнительного графика судить о наличии микропор и даже определять их объем, как это делается во многих работах. Дополнительным критерием является положение точки перелома. Как уже отмечалось, ультрамикропоры заполняются из-за высокого адсорбционного потенциала при малых относительных давлениях порядка 0,005—0,01 [6], и точка перелома, лежащая в этом интервале, свидетельствует о их наличии. Если эта точка соответствует бóльшим от-

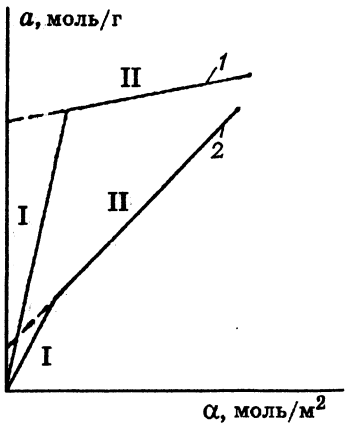


Рис. 13.31. Сравнительные графики для образцов *1* и *2* с различным соотношением наклона прямых в I и II областях.

носительным давлениям, скорее всего она указывает на заполнение супермикропор или мезопор.

Возвратимся теперь к анализу сравнительных графиков в области ультрамикропор. Чтобы исключить влияние объема пор, необходимо значение тангенса наклона сравнительного графика разделить на объем микропор исследуемого образца. Тогда наклон графика в этой области будет отражать влияние лишь адсорбционного потенциала. Действительно, в этом случае ордината будет выражать степень заполнения микропор в молях на 1 мл, а ось абсцисс — интервал относительных давлений, за который эта степень заполнения была достигнута. Отношение этих величин численно равно тангенсу угла наклона графика. Чем бóльшая степень заполнения достигнута за возможно меньший интервал давлений, тем больше тангенс угла наклона и тем выше адсорбционный потенциал. Этот способ дает возможность делать сравнительные определения потенциала для разных адсорбционных систем.

В случае криволинейного сравнительного графика в области I (отвечающего неоднородному распределению микропор) тангенс угла наклона касательных к разным точкам кривой дает возможность определить изменение адсорбционного потенциала по мере заполнения микропор.

Каковы возможности определения удельной поверхности ультрамикропор из наклона сравнительных графиков? В работе [41] такие определения сделаны из наклона a_s-графиков и получены значения до 3000 м^2/г. Насколько реальны эти значения?

По аналогии с определением крутизны изотермы адсорбции (см. разд. 13.5), крутизну (наклон) сравнительных графиков ($K_{ср}$), построенных в координатах a (молей/г) и α (молей/м^2), можно определить как приращение величины адсорбции $\Delta a_{обр}$ на исследуемом образце к приращению абсолютной величины адсорбции $\Delta a_{эт}$ на эталоне:

$$K_{ср} = \Delta a_{обр}/\Delta\alpha_{эт} = \Delta\alpha_{обр} \cdot A_{обр}/\Delta\alpha_{эт}, \qquad (13.34)$$

где $\Delta\alpha_{обр}$ и $A_{обр}$ — абсолютная величина адсорбции и удельная поверхность для исследуемого образца соответственно. Допуская, что в области мезопор абсолютные величины адсорбции на образце и эталоне одинаковы, т.е.

$$\Delta\alpha_{обр} = \Delta\alpha_{эт}, \qquad (13.35)$$

получим

$$K_{ср} = \Delta a_{обр}/\Delta\alpha_{эт} = \Delta\alpha_{эт} \cdot A_{обр}/\Delta\alpha_{эт} = A_{обр}, \qquad (13.36)$$

т.е. крутизна сравнительного графика (тангенс угла наклона) прямо дает удельную поверхность образца.

В области ультрамикропор на каждом квадратном метре их поверхности адсорбция в C раз больше, чем на эталоне:

$$\Delta\alpha_{обр} = C\Delta\alpha_{эт}, \qquad (13.37)$$

тогда

$$K_{ср} = \Delta a_{обр}/\Delta\alpha_{эт} = C\Delta\alpha_{эт} \cdot A/\Delta\alpha_{эт} = CA. \qquad (13.38)$$

Следовательно, наклон сравнительного графика не дает возможности прямо определить удельную поверхность ультрамикропор, как это делали авторы работы [41], получившие аномально высокие ее значения до 3000 м^2/г при максимально возможной величине для углеродных адсорбентов 2630 м^2/г (при практически нереализуемой ситуации, когда для адсорбции доступен с двух сторон каждый псевдографитовый слой).

Удельную поверхность ультрамикропор можно вычислить только тогда, когда известен коэффициент увеличения адсорбции C в микропорах. Этот коэффициент пока можно ориентировочно определить на основе теории объемного заполнения микропор путем нахождения характеристической энергии адсорбции (см. табл. 13.1). В дальнейшем предстоят исследования с целью более точного определения этой величины.

13.17. Интерпретация сравнительных графиков в области супермикропор

Поскольку эквипотенциальная поверхность в супермикропоре (рис. 13.7, *а*, слева) может быть представлена в виде двух "корыт" у стенок пор с разделяющим посредине поры гребнем (в цилиндрической поре в виде кольцеобразного углубления у стенок и "купола" в середине поры) очевидно, что при адсорбции молекулы будут располагаться в основном на стенках поры, т.е. будет происходить настоящая адсорбция на поверхности. Более того, глубина потенциального "рва" у стенок супермикропор, размер которых порядка (4—5)σ, почти такая же, как на открытой поверхности. Это значит, что начальная область изотермы адсорбции в супермикропорах должна быть практически аффинной изотерме на других, более крупных разновидностях пор и, более того, абсолютные величины адсорбции в тех и других должны быть близки. К такому же

выводу о послойном характере начальных этапов адсорбции в супермикропорах пришли Гребенников и сотр. [43, 44] на основании измерения теплот адсорбции на углеродных адсорбентах и расчетов адсорбционного потенциала (см. разд. 13.19).

Ситуация изменится только тогда, когда заполнение обеих поверхностей щелевидной поры или поверхности цилиндрической поры настолько сузит их размеры, что образовавшаяся при этом кора, по терминологии Брунауэра, по существу, будет иметь размеры ультрамикропоры. Следовательно, адсорбированные в ней молекулы будут попадать в область повышенного адсорбционного потенциала. Действительно, молекула в такой узкой коре будет вступать в дисперсионное взаимодействие с ранее адсорбированными молекулами, в том числе находящимися на противоположных стенках щелевидной поры, в дополнение к взаимодействию с теперь удаленными частицами твердого тела.

Такую адсорбцию в супермикропорах Грег и Синг [2] назвали кооперативной адсорбцией. В сущности, кооперативная адсорбция имеет ту же природу, что и адсорбция в ультрамикропорах, а именно поглощение молекул в усиленном поле адсорбционных сил, создаваемых как близко расположенными частицами твердого тела, так и близко расположенными адсорбированными молекулами.

В целом, в супермикропорах должен наблюдаться на разных стадиях разный механизм адсорбции, но в обратной последовательности, чем та, которую предсказывал Дубинин*, а именно переход от поверхностной адсорбции, аналогичной адсорбции на открытой поверхности, к объемному заполнению. Теоретическую основу для такого заключения дают расчеты адсорбционного потенциала (см. разд. 13.6 и 13.19).

В таком случае сравнительные графики должны отразить различия этих механизмов. Начальная часть графика должна быть линейна и с близкими значениями абсолютных величин адсорбции, поскольку, как говорилось выше, адсорбционный потенциал у стенок супермикропор тот же, что и у поверхности стандартного образца. В супермикропорах происходит в этой области постепенное заполнение их поверхности молекулами адсорбата, поэтому наклон графика в этой области в принципе дает возможность определить удельную поверхность супермикропор, а отсечка на оси ординат — адсорбционную емкость (приблизительно — объем) ультрамикропор. В дальнейшем, с превращением супермикропоры

* Дубинин в [1] определил область супермикропор как промежуточную между микропорами и мезопорами и сделал вывод, что "на ее протяжении свойства микропор постепенно вырождаются, а свойства мезопор проявляются".

в ультрамикропору крутизна сравнительного графика должна возрастать, а затем, по мере заполнения пор, уменьшаться [53]. Именно такую форму имеют сравнительные графики для ряда активированных углей, показанные на рис. 13.27—13.29 в разд. 13.14.

13.18. Объемный сравнительный метод

Поскольку при адсорбции в микропорах определяющее значение имеет их объем, а не поверхность, Гаврилов [49, 50] предложил величины адсорбции, откладываемые на оси абсцисс сравнительного графика, относить не к единице поверхности, как в традиционном сравнительном методе, а к единице объема эталонного образца.

Рассмотрим сущность объемного сравнительного метода для случая, когда исследуемый образец имеет только ультрамикропоры и супермикропоры. Тогда эталонный образец должен быть только супермикропористым. На сравнительном графике этого метода на оси абсцисс откладываются величины адсорбции β (в молях или в $см^3$ НТД) в расчете на 1 $см^3$ объема пор эталона; на ординате — адсорбция на исследуемом образце в тех же единицах.

Если в исследуемом образце нет ультрамикропор, сравнительный график имеет вид прямой линии, проходящей через начало координат (рис. 13.32, прямая 1), т.е. адсорбция в супермикропорах в образце и эталоне имеет одинаковый характер. Очевидно, тангенс угла наклона прямой будет численно равен объему пор исследуемого образца, аналогично тому, как в традиционном сравнительном методе этот тангенс равен удельной поверхности образца.

Уравнения прямой для двух способов выражения адсорбции:

$$a(\text{моль/г}) = a_{\text{сми}}(\text{моль/г}) \cdot \beta; \quad a_{\text{сми}} = a/\beta, \qquad (13.39)$$

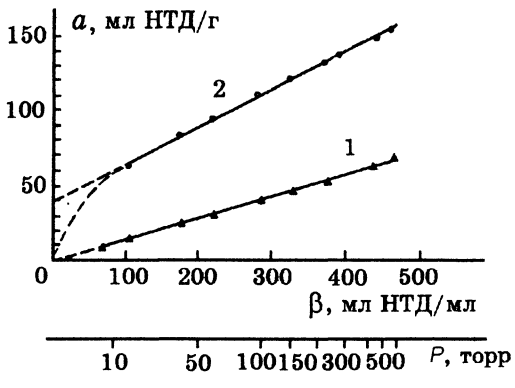


Рис. 13.32. Графики объемного сравнительного метода для сорбции водорода при 77 K на цеолитах KL (*1*) и NaA (*2*) [49].

$$V(\text{см}^3\ \text{НТД/г}) = V_{\text{сми}}(\text{см}^3\ \text{НТД/г}) \cdot \beta; \quad V_{\text{сми}} = V/\beta, \qquad (13.40)$$

где a, V — адсорбция на исследуемом образце при возрастающем давлении; $a_{\text{сми}}$, $V_{\text{сми}}$ — адсорбционная емкость супермикропор; a/β, V/β — тангенсы углов наклона сравнительных графиков.

Если исследуемый образец имеет ультрамикропоры и супермикропоры, то сравнительный график имеет перелом, соответствующий окончанию заполнения ультрамикропор (рис. 13.32, кривая *2*). Кривая слева от этого перелома отвечает суммарной адсорбции в обеих разновидностях пор, справа — адсорбции только в супермикропорах. Прямая правой части графика означает аффинность изотерм объемного заполнения. Экстраполяция прямой отсекает на оси ординат отрезок, численно равный адсорбционной емкости ультрамикропор, из которой можно приблизительно рассчитать их объем.

Уравнения прямой:

$$a(\text{моль/г}) = a_{\text{уми}}(\text{моль/г}) + a_{\text{сми}}(\text{моль/г}) \cdot \beta, \qquad (13.41)$$

$$V(\text{см}^3\ \text{НТД/г}) = V_{\text{уми}}(\text{см}^3\ \text{НТД/г}) + V_{\text{сми}}(\text{см}^3\ \text{НТД/г}) \cdot \beta, \qquad (13.42)$$

где $a_{\text{уми}}$, $V_{\text{уми}}$ — адсорбционная емкость ультрамикропор.

Поскольку адсорбция традиционных адсорбтивов — азота и аргона — при низких температурах часто осложнена активированной диффузией в микропорах, в [49] предложено использовать адсорбцию водорода при 77,4 K, которая выше критической температуры (33 K) этого адсорбтива. Кроме того, критический диаметр молекулы водорода (0,289 нм) один из самых маленьких и, следовательно, имеется возможность изучать адсорбцию в наиболее узких ультрамикропорах.

На рис. 13.32 показаны сравнительные графики для изотерм адсорбции водорода на цеолитах KL и NaA. В качестве эталона использован цеолит ZSM-5, имеющий, судя по параметрам его геометрической структуры, супермикропористую структуру. Видно, что график для цеолита KL прямолинеен и проходит через начало координат. Это значит, что он не имеет ультрамикропор, а объем его супермикропор, определенный из угла наклона, равен приблизительно 0,135 $\text{см}^3/\text{г}$. График для цеолита NaA имеет перелом. Объем доступных ультрамикропор и супермикропор, оцененный из сравнительного графика, приблизительно равен 0,05 и 0,23 $\text{см}^3/\text{г}$ соответственно.

В [50] этот метод был использован для исследования микропористой структуры активных углей. В этом случае применение объемного сравнительного метода осложняется тем, что в активированных углях, кроме микропор, почти всегда имеются также мезо- и

макропоры. Естественно, для последних объемный сравнительный анализ не пригоден. Поэтому автор с помощью традиционного сравнительного метода (по адсорбции азота) выделил сначала изотермы адсорбции в микропорах, а затем объемным сравнительным методом по адсорбции водорода определил раздельно доступный объем ультрамикропор и супермикропор.

Предложенный в [49, 50] метод в дальнейшем должен быть усовершенствован. Вероятно, необходимо более строго подойти к выбору эталонного образца. Для активированных углей вместо стандартного образца — цеолита ZSM-5 — больше подошел бы супермикропористый уголь, например, один из исследованных в работе [51].

13.19. Расчет потенциальной энергии взаимодействия адсорбированных в микропоре молекул с твердым телом и ранее адсорбированными молекулами

В разд. 13.11—13.17 были сделаны заключения о характере адсорбции в микропорах на основании сопоставления с адсорбцией на эталонных образцах. Даже такое формальное сопоставление позволило получить интересные выводы о том, как происходит адсорбция в микропорах. Представляет интерес выяснить, насколько эти выводы согласуются с изменением потенциальной энергии молекулы при разных ее положениях в поре в ходе ее постепенного заполнения.

В разд. 13.6 приведены результаты расчета потенциальной энергии одиночной молекулы в микропорах разного размера. Эти расчеты дают представление о том, насколько повышена потенциальная энергия молекулы в микропорах по сравнению с открытой поверхностью. Однако, может быть, еще более важно знать, как изменяется потенциальная энергия молекул по мере того, как они постепенно заполняют пору. Именно это позволит описать механизм объемного заполнения микропор, понять действительный смысл термина "объемное заполнение".

В работе [44] сделаны расчеты потенциальной энергии взаимодействия молекулы бензола (по методике, описанной в [45]) в щелевидных порах размером 0,4, 0,6 и 1,4 нм, стенки которых представляют собой графитовые плоскости, Принималось во внимание взаимодействие как с частицами твердого тела, так и с ранее адсорбированными молекулами. Рассматривались разные положения молекулы: на "голой" поверхности поры, на кластерах разной величины из ранее адсорбированных молекул и рядом с ними и, наконец, в осевой плоскости поры.

Результаты расчетов для "голых" пор оказались схожими со сделанными в работе [9]. Для широкой микропоры с $d = 1{,}4$ нм потенциальная кривая *2* (рис. 13.33) для одиночной молекулы весьма близка к кривой *1* для открытой графитовой поверхности, т.е. уже для такой поры поведение молекулы почти не отличается от ее поведения на непористом твердом теле. Минимумы потенциального рва –43,5 и –41,5 кДж/моль соответственно также близки. Так как разделяющий потенциальные рвы гребень очень высок, одиночная молекула адсорбируется на стенках поры в полном согласии со сравнительными прямолинейными графиками в области супермикропор.

Для ультрамикропор $d = 0{,}6$ нм глубина потенциального рва увеличивается до значения потенциала –55 кДж/моль (рис. 13.33, кривая *3*), высота гребня значительно уменьшается, но все еще велика, т.е. предпочтительное положение молекулы на стенках поры сохраняется.

Для ультрамикропоры $d = 0{,}4$ нм, т.е. для значения, лишь ненамного большего толщины молекулы бензола $\sigma = 0{,}37$ нм, видны два очень глубоких рва (рис. 13.33, кривая *4*) глубиной –90,5 кДж/моль и относительно небольшой гребень –81,5 кДж/моль с разностью потенциальных энергий одиночной молекулы на гребне и во рву всего 9 кДж/моль, т.е. около 10 %. Это значит, что даже для такой узкой микропоры $d/\sigma \approx 1{,}1$ положение молекулы на стенках поры все еще остается хоть и не намного, но более предпочтительным, чем ее положение по осевой плоскости поры. Из этого авторы делают вывод, что "...начальная стадия заполнения микропор связана с образованием статистического монослоя", т.е. объемного заполнения на этой стадии не происходит. Такой характер начальной стадии адсорбции в ультрамикропорах приводит к прямолинейным сравнительным графи-

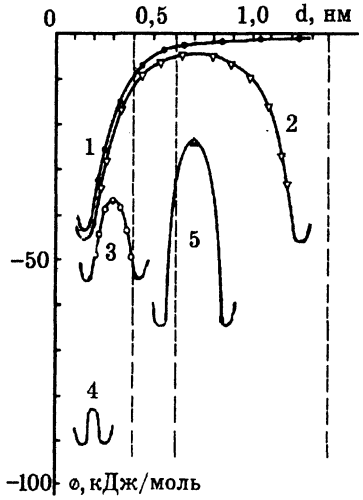


Рис. 13.33. Потенциальные кривые адсорбции молекулы бензола на поверхности графита (*1*) и в щелевидных микропорах шириной 1,4 нм (*2*, *5*), 0,6 нм (*3*), 0,4 нм (*4*), между монослоями бензола (*5*).

Представлена только нижняя часть (с минимумом) потенциальных рвов. Кривые даны по результатам работы [44].

кам, показанным на рис. 13.26 и 13.27. Два прямолинейных участка на них, хорошо видные на рис. 13.29, отвечают начальным стадиям адсорбции в ультрамикропорах и супермикропорах соответственно.

Как изменится ситуация при постепенном заполнении микропор? Взаимодействие не только со стенками поры, но и с другими адсорбированными молекулами приводит к значительному увеличению адсорбционного потенциала* молекулы, попадающей в поры $d = 0{,}4$ и 0,6 нм. Так, для молекулы, адсорбированной в поре 0,6 нм, потенциал возрастает от –55 кДж/моль для одиночной молекулы до –99 кДж/моль в середине кластера из 7 молекул. Еще большее увеличение (до –108 кДж/моль) — для молекулы в середине кластера из 21 молекулы. Для наиболее узкой микропоры $d = 0{,}4$ нм вычислено максимальное возрастание потенциала в середине кластера из 7 молекул от –91 (для одиночной молекулы) до –140 кДж/моль. В этих примерах нет альтернативы поверхностной адсорбции или объемному заполнению — адсорбированные молекулы находятся в объеме поры и в то же время на ее поверхности.

В супермикропорах шириной 1,4 нм после образования монослоя на обеих стенках образуется ультрамикропора шириной $1{,}4 - 2 \cdot 0{,}37 = 0{,}66$ нм. Аналогично "голой" ультрамикропоре при относительно высоком гребне эквипотенциальной поверхности –24 кДж/моль (рис. 13.33, кривая *5*) первая адсорбирующаяся после образования монослоя молекула располагается на стенках коры. Так как места рядом с адсорбированной молекулой энергетически более выгодны, при адсорбции следующих молекул образуются плоские кластеры. При увеличении степени заполнения кластеры сливаются друг с другом, что приводит, в конце концов, к объемному заполнению поры или, по Грегу и Сингу [2], — к кооперативной адсорбции.

Особенно интересен энергетический аспект расчетов для микропор в дополнение к геометрическому аспекту, указывающему на пространственное расположение молекул при адсорбции. При ширине поры 1,4 нм потенциальная энергия одиночной молекулы, расположенной на ее стенках, равна –43,5 кДж/моль. В ходе дальнейшей адсорбции, как демонстрирует таблица, приведенная в работе, возрастание размеров плоского кластера на стенках поры сопровождается непрерывным увеличением потенциальной энергии, темп которого, по-видимому, таков же, как на открытой поверхности, о чем свидетельствуют прямолинейные сравнительные гра-

* Под увеличением адсорбционного потенциала здесь и далее подразумевается увеличение его отрицательных величин.

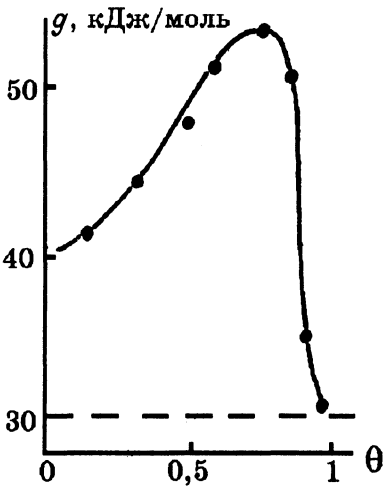


Рис. 13.34. Изменение дифференциальных изотермических теплот адсорбции ацетона q с возрастанием степени заполнения на активированном углеродном волокне со средней шириной супермикропор 1,26 нм [43].

фики для этой стадии. Одиночная молекула, адсорбираванная на образовавшемся монослое, т.е. на стенках коры шириной 0,66 нм, имеет потенциал –64,5 кДж/моль по сравнению с потенциальной энергией –55 кДж/моль для одиночной молекулы, адсорбировавшейся на стенках "голой" поры приблизительно такого же размера 0,6 нм. При дальнейшей адсорбции в образовавшейся ультрамикрокоре число взаимодействующих пар непрерывно возрастает, что ведет к увеличению потенциальной энергии и, соответственно, теплоты адсорбции и приводит к увеличению крутизны изотермы и крутизны сравнительных графиков, как это видно на рисунках разд. 13.14. Увеличение теплоты адсорбции ацетона по мере заполнения супермикропор активированных углеродных волокон (ширина пор 1,26 нм) было экспериментально измерено в работе [43] (рис. 13.34). Оно подтверждает выводы цитируемой работы. Заключительное падение теплоты адсорбции до теплоты конденсации (горизонтальная штриховая линия) происходит из-за адсорбции в мезопорах, которые имелись в небольшом количестве в этом образце, а также на внешней поверхности волокон.

Несмотря на известную схематичность и приближенность расчетов*, общий вывод состоит в том, что на начальных стадиях заполнения микропор происходит адсорбция на стенках не только супермикропор, но и ультрамикропор. Последующая адсорбция приводит к объемному заполнениию образовавшихся ультрамикропор с сильным возрастанием адсорбционного потенциала и, соответственно, теплоты адсорбции. Совместное рассмотрение изменения адсорбционного потенциала и формы сравнительных графиков позволило сделать важные заключения о детальной картине адсорбционного заполнения микропор.

* Более точные, но и более сложные расчеты можно сделать методом молекулярной динамики [70, 80].

В заключение следует сделать замечание терминологического характера. Если под объемным заполнением микропор буквально понимать сорбцию молекул в их объеме, а не на поверхности, то, как видно из результатов расчетов и экспериментальных данных, обработанных сравнительным методом, этот термин не соответствует действительно происходящим процессам начальной адсорбции в микропорах. Объемное их заполнение происходит на конечных стадиях адсорбционного процесса. В свете изложенного смысл укоренившегося в литературе термина "объемное заполнение микропор" в настоящее время может быть раскрыт более полно с учетом изменяющегося характера адсорбции на разных ее стадиях.

13.20. Текстурные параметры микропор

Из-за иного, по сравнению с другими пористыми телами, характера адсорбции в микропорах, применение описанных в гл. 12 методов изучения их текстуры оказалось невозможным. В их числе методы капиллярной конденсации и ртутной порометрии. Последний неприемлем не столько из-за того, что в этом случае требуются чрезмерно высокие давления, сколько из-за неопределенности поведения молекул ртути в очень малых порах. Как известно, статистическая термодинамика молекулярных систем требует наличия очень большого числа первичных элементов. Только тогда описание их поведения становится однозначным. В микропорах же число заполняющих их молекул сорбированной фазы или ртути весьма ограниченно и закономерности, типичные для макросистем, теряют для них силу. В этом случае капиллярные явления, столь широко используемые для изучения мезопор и макропор, уже не пригодны для характеристики микропор. В разд. 11.10.1 уже было сказано, что в микропорах капиллярная конденсация в принципе не может иметь места.

Этим, возможно, объясняется задержка в разработке методов исследования текстуры микропор. Эти методы, очевидно, должны использовать те особенности сорбции в микропорах, которые были описаны в разд. 13.3: более высокая энергия адсорбции, разнодоступность для молекул адсорбтивов разных размеров, замедленная диффузия газов и другие. Практическое применение нашли первые две особенности.

В некоторых разделах, посвященных теории объемного заполнения микропор, уже были описаны методы определения текстурных параметров микропор, основанные на использовании уравне-

ний этой теории. В последующих разделах будет дано систематическое изложение методов изучения текстуры микропор, используемых в настоящее время исследователями.

13.20.1. Реальность параметров микропор

В литературе в течение нескольких десятилетий дискутировался вопрос о том, имеют ли для микропор физический смысл общепринятые параметры текстуры пористых тел: удельная поверхность, размеры пор и их общий объем. Что касается последнего из них, то нет никакого сомнения, что объем микропор — физическая реальность, он определяется их вместимостью для молекул сорбата.

По-видимому, не должно было бы быть разногласий и в отношении другого интегрального для пористой системы параметра — удельной поверхности. Однако некоторые авторы [46, 47], полагаясь на господствовавшее в то время мнение, что адсорбция в микропорах происходит не путем образования последовательных адсорбционных слоев на поверхности, а путем распределения адсорбированного вещества по всему объему микропор, делают на этом основании вывод, что само понятие поверхности микропор теряет физический смысл.

Такая точка зрения в настоящее время не находит признания. Следует различать характер процесса в пористом теле и саму характеристику этого тела. Поверхность твердого микропористого тела является объективной реальностью и, следовательно, может быть объектом измерения. Независимо от характера заполнения микропор молекулами адсорбата, часть их находится в непосредственном контакте с поверхностью и уже одно это свидетельствует о физическом смысле этой поверхности [48]. Особенно ярко это видно на примере катализа. Молекулы реактанта только тогда многократно повышают свою реакционную способность, когда они находятся в контакте с поверхностью катализатора независимо от того, какую структуру он имеет, мезопористую или микропористую. Поэтому важнейшей характеристикой катализатора, определяющей его каталитическую активность, является максимальное число контактов этих молекул с поверхностью. Это число контактов в принципе может быть преобразовано в удельную поверхность, если учесть особенности укладки молекул в микропорах, хотя для катализатора нет нужды в таком преобразовании.

Другое дело, что большинство существующих методов, в том числе и метод БЭТ, не пригодны для определения удельной поверхности микропор. Но это уже методическая, а не принципи-

альная проблема. Нигилистический взгляд на возможность определения третьего параметра — размеров микропор — был ранее высказан в [51]. По мнению Радушкевича, можно только в общем смысле говорить о микропористой структуре адсорбентов, не выделяя при этом отдельные поры и не определяя их форму и размеры. В частности, для наиболее распространенных микропористых систем — активированных углей — он полагает, что "...недопустимо считать, что возможны стенки микропор, состоящие из немногих различимых молекул, и, следовательно, микропоры не выделяемы и не могут служить объектом исследования". Как было видно (см. гл. 9), действительно, в некоторых активных углях микропоры представляют собой очень узкое пространство между приблизительно параллельно расположенными углеродными слоями, имеющими толщину всего несколько атомов углерода. Однако почему эти щели нельзя считать микропорами, поскольку их заполнение молекулами адсорбата происходит по типичным для микропор закономерностям? В других адсорбентах микропоры могут иметь самую различную форму.

Так что как физическая реальность микропор, так и физический смысл их размеров вполне очевидны. Этот взгляд утвердился в подавляющем большинстве работ последних десятилетий. В своих поздних работах Дубинин [1] тоже пришел к этому выводу и, более того, предложил метод определения размеров микропор и оценки их удельной поверхности.

13.20.2. Определение объема микропор

Прежде всего, необходимо различать геометрический и доступный объемы микропор. Геометрический объем для любой разновидности пор (не только микропор) представляет собой объем пространства между стенками пор. Он имеет значение при построении геометрических моделей адсорбента, особенно для корпускулярных структур, в которых из значения объема пор (или значения пористости) определяют плотность упаковки частиц (см. гл. 10). Доступный для молекул объем важен для теории адсорбции, а также в многочисленных приложениях адсорбции в технологических процессах.

Поскольку при изучении текстуры пористых тел ведущую роль играют адсорбционные методы, экспериментально измеряется практически всегда доступный объем. В гл. 12 (разд. 12.2) подробно рассматривались методы определения доступного объема пор. Если поры не очень малы, правило Гурвича хорошо выполняется. Для ультрамикропористых систем или полимодальных систем, в кото-

рых имеются очень узкие микропоры, объем пор может зависеть от формы и размера молекул адсорбтива и правило Гурвича не выполняется. При этом всегда следует иметь в виду цель, для которой определяется объем пор. Если необходимо максимально приблизиться к геометрическому объему, следует использовать адсорбтив с минимальным размером молекул. По-видимому, наиболее точное значение геометрического объема можно получить сопоставлением истинной и кажущейся плотности (ур. 12.1), причем истинную плотность можно найти в физико-химических справочниках. Если же, например, для сложного катализатора ее в справочниках нет и необходимо экспериментальное определение, то лучшим будет гелиевый метод, хотя и для него, в случае особо малых ультрамикропор, возможны заметные различия геометрического и доступного объемов. Если же определяется объем пор в каком-либо промышленном адсорбенте или катализаторе, то необходимо иметь в виду размер и форму молекул, участвующих в технологическом процессе. Бессмысленно определять объем пор катализатора с помощью гелиевого метода, если реактантами являются большие молекулы. В этом случае для определения истинной плотности (и последующего определения доступного объема пор) целесообразно подобрать флюид, имеющий молекулы примерно такого же размера.

Эти же соображения относятся к методам определения удельной поверхности. Вероятно, в этом случае нужно соблюдать еще большую осторожность при определении доступной поверхности тех систем, в которых она играет решающую роль в рассматриваемом процессе, например, в катализе, системах очистки, разделения смесей и т.д.

Если доступный объем пор в ультрамикропористых системах определяется из адсорбционных данных, он может варьировать в значительных пределах в зависимости от формы молекул адсорбтива и формы пор адсорбента или катализатора и, в еще большей степени, от относительного размера пор. Так, молекулы азота приближенно имеют форму эллипса с размерами осей 0,3 и 4,1 нм, молекулы бензола имеют вид круглого диска толщиной 0,35—0,37 нм и диаметром 0,45 нм, диаметр сферической молекулы аргона 0,38 нм. Алифатические углеводороды имеют сечение цепи 0,42×0,49 нм и разную длину, в зависимости от числа атомов углерода (0,12 нм на каждый атом углерода плюс 0,21 нм на каждую конечную CH_3-группу). При этом в щелевидных микропорах, например, имеет значение наименьший размер молекулы, определяющий возможность ее проникновения в наиболее узкие ультрамикропоры.

Объем микропор, кроме прямой его оценки из предельных величин на изотерме адсорбции, может быть вычислен на основе одного из уравнений ТОЗМ. Первый член этих уравнений представляет собой логарифм полной адсорбционной емкости микропор. Однако этот метод имеет ограничения. Ближе всего вычисленный по ТОЗМ объем пор соответствует истинному для однородномикропористых структур с широким интервалом применимости этих уравнений. Для неоднородных структур возможен некоторый произвол в выборе узкого интервала точек, через которые проводится прямая линия. Кроме того, как сказано в разд. 13.9.3, достоверность определения объема пор зависит от формы уравнения ТОЗМ. Наилучшие результаты дает применение уравнения ДС. Наконец, в полимодальных системах перед применением любого из уравнений ТОЗМ требуется предварительное выделение адсорбции в микропорах другим независимым методом. Для таких систем (см. разд. 13.11, 13.16 и 13.18) по величине экстраполяционной отсечки на оси ординат сравнительных графиков удается достаточно надежно определить адсорбционную емкость микропор и из нее сделать приблизительную оценку их объема.

Еще один экспериментальный метод, также применяемый для полимодальных систем, основан на использовании двух адсорбтивов [54]. Один из них, состоящий из крупных молекул (например нонана), предварительно заполняет микропоры и не покидает их при откачке при комнатной температуре. Последующая адсорбция азота дает возможность оценить удельную поверхность остальных разновидностей пор по уравнению БЭТ или каким-нибудь сравнительным методом. Разность изотерм адсорбции азота на исходном (после полного удаления нонана) и с заполненными микропорами образцах (в областях, где они в благоприятном случае параллельны) дает полную адсорбционную емкость микропор (рис. 13.35).

Такая простая интерпретация была использована в работе [54], где изучалась

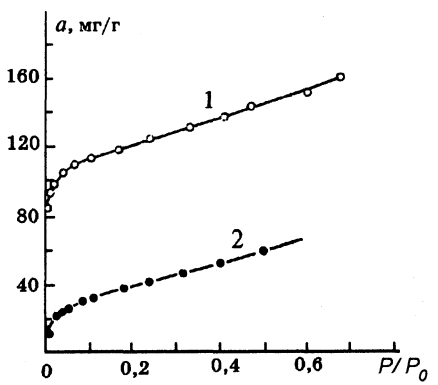


Рис. 13.35. Изотермы адсорбции азота при 77 К на исходном (*1*) образце сажи Могул и на образце с предварительно адсорбированным при 77 К нонаном, а затем откачанным при комнатной температуре (*2*).

Построен по данным работы [54].

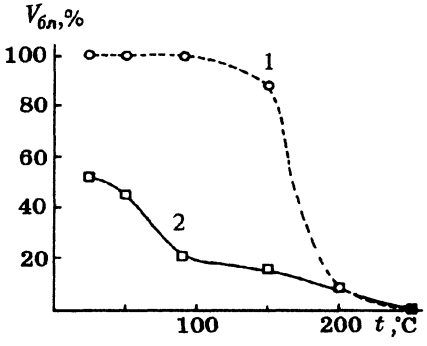


Рис. 13.36. Температурная зависимость доли блокированного нонаном объема микропор для образцов активированных углей JF011 (*1*) и JF012 (*2*) [40].

предадсорбция нонана на микропористой саже Могул. Однако последующие исследования на других системах показали, что дело обстоит сложнее. Так, оказалось [55], что удаление нонана при комнатной температуре из мезопор и с внешней поверхности микропористого оксида титана полностью не происходит и температуру откачки нужно было повышать до 150 °С.

Эта и другие работы побудили авторов [40] провести детальное исследование влияния условий десорбции нонана на последующую адсорбцию азота на ряде микропористых активированных углей разной структуры и на непористой саже. При этом для анализа использовались также α_s-метод и метод молекулярных щупов.

Во-первых, оказалось, что при 25 °С нонан не полностью десорбируется даже с непористой сажи, частично оставаясь, вероятно, на наиболее активных местах ее поверхности. Для полного его удаления необходима температура 50 °С. Во-вторых, уже при этой температуре нонан частично удалялся из широких микропор, скорее всего супермикропор. При возрастании температуры объем блокированных им пор уменьшался (рис. 13.36). Вместе с тем, в узких микропорах (ультрамикропорах) других образцов (рис. 13.36, образец *1*) он удерживался вплоть до температуры 100 °С. Полное удаление нонана из микропор любого размера достигалось при 250 °С.

Эти результаты привели к выводу, что минимальная температура эвакуации нонана из активных углей должна быть не ниже 50 °С, однако частичное его удаление при этой температуре из супермикропор не дает возможность в общем случае определить одним этим методом полный объем микропор. Такое определение возможно только для ультрамикропористых углей, из которых нонан не удалялся при этой температуре.

По этим причинам метод предадсорбции нонана нельзя рекомендовать для определения общего объема микропор, кроме некоторых особых случаев. Для этой цели использование любого из сравнительных методов гораздо проще как с экспериментальной, так и с интерпретационной точек зрения.

Вместе с тем метод перспективен для дифференциального определения объема пор разного размера, если использовать температурную зависимость удерживаемого в порах нонана, хотя процедура таких определений весьма громоздка. Вероятно, потребуются дальнейшие исследования для реализации этой идеи. В качестве блокирующих поры веществ можно, по-видимому, подобрать и другие адсорбтивы.

13.20.3. Удельная поверхность микропор и метод БЭТ

Рассмотрим прежде всего вопрос о применении традиционного метода БЭТ к микропористым системам. Во-первых, заполнение микропор не соответствует принятой в теории БЭТ модели полимолекулярной адсорбции. Во-вторых, форма изотермы адсорбции, помимо других причин, определяется чисто геометрическими ограничениями возрастания адсорбции с ростом относительного давления. В-третьих, из-за повышенной энергии адсорбции в микропорах константа C в уравнении БЭТ имеет аномально высокое значение, не соответствующее этой теории.

К сожалению, еще и теперь нередко встречаются работы, в которых пытаются определить удельную поверхность микропор этим методом, пренебрегая приведенными очевидными аргументами. Как правило, в таких случаях получают чрезмерно большие значения, несовместимые с максимально возможной дисперсностью материала. Так, в работе [41] получены величины $A_{БЭТ}$ для активированных углей 2700—3100 м^2/г при предельной и физически никогда не достигаемой величине 2630 м^2/г.

Между тем в практике определения удельной поверхности методом БЭТ встречается немало ситуаций, когда ошибочность оценок замаскирована тем, что микропоры составляют только часть (иногда не очень большую) пористого материала. Тогда получаемые величины находятся вроде бы в области допустимых значений, однако они не верны.

В работе [35] сделан анализ возможных ошибок на примере модельной системы (уже описанной в разд. 13.11 в связи с проверкой надежности сравнительных методов), состоящей из смеси мезопористого силикагеля и цеолита NaY с различным соотношением этих двух компонентов. Из табл. 13.3 видно, что $A_{БЭТ}$ при прибавлении цеолита резко возрастает. Пожалуй, наиболее выразительным критерием наличия микропор является сильное возрастание константы $C_{БЭТ}$. Вместо ее обычного значения для аргона (измерения адсорбции которого проводились в этой работе) 40—50, она

Таблица 13.3

Модельные смеси SiO_2 + NaY и их параметры (обозначения указаны в тексте)

Содержание NaY, %	$A_{БЭТ}$, $м^2/г$	$h_ф$	$C_ф$	$a_ф$, ммоль/г	$a^0_{ми}$, ммоль/г	a_m, ммоль/г
0	165	0,14	40	1,56	0	1,56
6	181	0,083	120	1,71	0,50	2,03
11	217	0,069	180	2,05	1,02	2,39
20	281	0,052	330	2,65	1,68	3,04
24	308	0,046	420	2,91	2,02	3,33
28	333	0,042	510	3,14	2,35	3,62
34	376	0,035	750	3,55	2,85	4,05
39	413	0,030	1050	3,90	3,27	4,41
56	534	0,017	11000	5,05	4,70	5,63

при 56 % цеолита увеличивается до 11 000. Другой признак наличия микропор — значительное уменьшение относительного давления $h_ф$, при котором формально достигается заполнение монослоя $a_ф$. Это давление связано с формально определяемой из уравнения БЭТ константой $C_ф$ соотношением Майера [56]:

$$h_ф = \frac{1}{1+\sqrt{C_ф}}. \qquad (13.43)$$

Как видно из табл. 13.3, величины $h_ф$ значительно меньше $h_m = 0{,}14$ для чисто мезопористого силикагеля.

Анализ влияния микропористой составляющей сделан на основе использования сравнительного метода, который позволяет

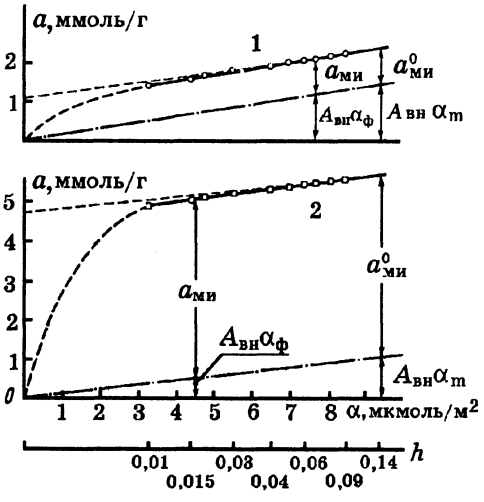


Рис. 13.37. Изотермы адсорбции аргона на модельных смесях в сравнительных координатах.

1) 89 % SiO_2 + 11 % NaY ($h_ф$ = = 0,07; $h^0_{ми} = 0{,}05$; $h_m = 0{,}14$); *2*) 44 % SiO_2 + 56 % NaY ($h_ф$ = = 0,017; $h_{ми} = 0{,}05$ $h_m = 0{,}14$) [35].

разделить вклад в адсорбцию разных частей системы. На рис. 13.37 изображены сравнительные графики для двух модельных смесей с содержанием цеолита 11 и 56 %. Они дают возможность оценить суммарную поверхность мезопор и внешней поверхности кристаллов цеолита и гранул силикагеля (назовем ее условно "внешней" поверхностью) по наклону прямолинейной части графиков и адсорбционную емкость микропор по отсечкам на оси ординат.

Из нижних прямых, параллельных верхним, можно построить изотермы адсорбции (поскольку вторая ось абсцисс является осью относительных давлений) на "внешней"" поверхности, а разность ординат верхних и нижних прямых дает возможность построить изотермы адсорбции в микропорах. Кстати, именно таким образом можно выделить адсорбцию в микропорах, чтобы затем полученную изотерму описать уравнением ТОЗМ (см. разд. 13.9).

При относительном давлении $h_m = 0{,}14$, когда завершается образование монослоя на "внешней" поверхности, фактическая величина адсорбции a_m складывается из адсорбции на "внешней" поверхности $A_{вн}\alpha_m$ (где α_m, моль/м^2, — абсолютная величина адсорбции на ней) и адсорбции в полностью заполненных микропорах $a^0_{ми}$

$$a_m = a^0_{ми} + A_{вн}\alpha_m. \qquad (13.44)$$

Наличие микропор приводит к увеличению формальной константы $C_ф$ и соответствующему уменьшению давления $h_ф$ по сравнению с h_m, причем это смещение тем больше, чем больше вклад микропор.

Формально вычисленный монослой для систем, содержащих микропоры, складывается из недозаполненного монослоя на "внешней" поверхности $A_{вн}\alpha_ф$ (где $\alpha_ф$ — абсолютная величина адсорбции при давлении $h_ф$) и полной или неполной (в зависимости от того, произошло ли заполнение микропор до или после давления $h_ф$) адсорбционной емкости микропор $a_{ми}$ (т.е. в зависимости от условия $h^0_{ми} < h_ф$ или $h^0_{ми} > h_ф$, где $h^0_{ми}$ — давление, при котором заканчивается заполнение микропор)

$$a_ф = a_{ми} + A_{вн}\alpha_ф. \qquad (13.45)$$

Видно (см. рис. 13.37), что формально вычисленный монослой включает в себя почти всю адсорбцию в микропорах ($a_{ми}$ во всех случаях близко к $a^0_{ми}$) и только часть действительного монослоя на "внешней" поверхности (при содержании цеолита 56 % это всего лишь около половины). Это значит, что ошибочность формально вычисленной из него удельной поверхности напрямую зависит от вклада микропор в общую адсорбцию в таких системах.

После выделения изотермы адсорбции в микропорах можно вычислить удельную поверхность микропор по одному из методов, рассмотренных в следующем разделе. Прибавив к ней "внешнюю" поверхность, получают общую поверхность микро-, мезопористой системы.

13.20.4. Оценка доступной поверхности микропор

В некоторых разделах настоящей главы, посвященных теории объемного заполнения микропор и сравнительным методам, упоминалось о возможности определения удельной поверхности микропор из адсорбционных данных. В настоящем разделе, чтобы получить общую картину, будет дано систематическое изложение этой проблемы.

Один из первых методов оценки удельной поверхности микропористых углеродных материалов был предложен Дубининым [1] на основе определяемых из теории объемного заполнения двух параметров этих материалов — объема микропор $V_{ми}$ и их полуширины x. Для щелевидных пор

$$A_{ми} = V_{ми}/x. \tag{13.46}$$

При этом подразумевалась однородная структура пор. Дубинин назвал эту величину геометрической поверхностью, хотя, без сомнения, она является доступной по отношению к молекулам, адсорбция которых измеряется экспериментально. Последующее развитие ТОЗМ для неоднородных структур (разд. 13.9.3) позволило получить выражение для их, будем далее говорить, доступной удельной поверхности

$$A = \frac{V_0 \cdot 10^3}{\Delta\sqrt{2\pi}} \int_{x_{min}}^{\infty} \frac{1}{x} \exp\left[-\frac{(x_0 - x)^2}{2\Delta^2}\right] dx. \tag{13.47}$$

В разделах, посвященных сравнительным методам, была обоснована точка зрения, что наклон сравнительных графиков, в общем случае, не дает возможности определить удельную поверхность ультрамикропор* до тех пор, пока не будет найден способ определения коэффициента C увеличения адсорбции в них (разд. 13.16).

Тем не менее, сравнительный метод оказался полезным в одном уникальном случае, когда адсорбционный потенциал не возрастает в тесном пространстве микропор. Дело в том, что адсорб-

* Однако для супермикропор дело обстоит иначе. Если в области их заполнения удается выделить прямолинейную часть сравнительного графика, то ее наклон позволяет вычислить поверхность этой разновидности пор (разд. 13.17).

ция паров воды на углеродных адсорбентах обусловлена водородными связями при слабых дисперсионных взаимодействиях, которыми можно пренебречь. Поскольку энергия водородных связей не усиливается в микропорах, появилась возможность сравнения адсорбции воды в микропорах и на эталонном непористом адсорбенте с известной поверхностью [1]. Допуская идентичность адсорбционных свойств единицы поверхности тех и других, удается рассчитать $A_{\text{ми}}$. Это можно сделать сравнительным методом, либо сравнивая величины адсорбции при каком-либо одном фиксированном давлении. Так, при $P/P_0 = 0{,}6$ адсорбция 1 моля воды на непористой саже 950 соответствует удельной поверхности 63,2 м^2. Тогда доступную поверхность микропор исследуемого адсорбента можно вычислить, измерив на нем адсорбцию паров воды при этом давлении

$$A = 63{,}2 \cdot a_{0{,}6}. \qquad (13.48)$$

Надо сказать, что этот метод весьма чувствителен к окисленности углеродной поверхности. Как показано в [67], на окисленных поверхностях сажи адсорбция воды резко возрастает. Поэтому недостаточность очистки поверхности может быть причиной больших ошибок. В [1] рекомендовано предварительную откачку проводить при 950 °С один час.

Близость результатов определения удельной поверхности ряда активированных углей по ТОЗМ и по адсорбции паров воды видна из табл. 13.4.

Недавно Стекли и сотрудники [77] предложили для измерения поверхности углеродных адсорбентов использовать относительный метод теплот смачивания (разд. 7.4). Они нашли из измерений адсорбции кофеина из водных растворов на хорошо охарактеризованных графитированных сажах и активированных углях, что абсолютная величина теплоты смачивания кофеина на углеродных адсорбентах равна 115±15 мДж/м^2. Сравнивая экспериментально измеренную теплоту на исследуемом адсорбенте с этой величиной, можно вычислить его удельную поверхность, точнее, ту ее часть, которая развита в микропорах размером больше 0,6 нм. Однако этот метод годен лишь для очень грубых оценок, поскольку абсолютная величина теплоты смачивания в микропорах больше, чем на непористой по-

Таблица 13.4

Удельная поверхность активированных углей

Марка угля	A, м^2/г, по формуле (13.46)	A, м^2/г, по формуле (13.47)
КЛ-3	680	640
КЛ-4	720	710
КЛ-5	840	880
В-5	860	810
АГ-40	640	680

верхности, и она имеет переменное значение в зависимости от размеров микропор.

13.20.5. Определение размеров микропор

Размеры микропор определяются несколькими методами. Наиболее распространен энергетический метод, реализуемый в двух вариантах — через вычисление характеристической энергии из адсорбционных данных и через определение теплоты смачивания. Кроме того, используется малоугловой рентгеновский метод; электронная микроскопия высокого разрешения и метод молекулярных щупов.

13.20.5.1. Определение размеров микропор по ТОЗМ

Метод определения размеров микропор и их распределения из значения характеристической энергии ε_0 был изложен в разд. 13.9.2 и 13.9.3. Основное значение в этом определении имеет величина константы K в уравнениях (13.16) и (13.22). Часто принимаемое постоянное значение этой константы $K = 12$ может рассматриваться как способ приближенной оценки. Более точное выражение (13.17) учитывает слабую зависимость K от ε_0. Мак-Энени [74] предложил другую эмпирическую зависимость x от ε_0:

$$x = 3{,}32 - 0{,}9\ln\varepsilon_0, \qquad (13.49)$$

из которой следует, что при $\varepsilon_0 = 23{,}5$ кДж/моль $K = 11{,}75$, при $\varepsilon_0 = 33$ кДж/моль $K = 9{,}9$.

Стекли и сотр. [73] дают еще одно выражение этой зависимости:

$$x = 12{,}5/\varepsilon_0 + 164/\varepsilon_0^2 - 0{,}01\varepsilon_0 - 0{,}6. \qquad (13.50)$$

Мак-Энени [74] предложил зависимость ε_0 от x определять теоретически на основе расчетов Эверетта и Пауля [9] адсорбционного потенциала. Поскольку адсорбционный потенциал для исследуемого адсорбента неизвестен, автор попытался найти его значение из характеристической энергии ε_0. Сделав допущение, что отношение теплоты адсорбции в микропорах $q_{\text{ми}}$ к теплоте адсорбции на плоской поверхности q_0 равно отношению их адсорбционных потенциалов $\Phi_{\text{ми}}$ и Φ_0:

$$\frac{q_{\text{ми}}}{q_0} = \frac{\Phi_{\text{ми}}}{\Phi_0}, \qquad (13.51)$$

можно определить $q_{\text{ми}}$ в микропоре определенного размера, а из соотношения Стекли и Мореля [75]

$$q_{\text{ми}} - q_0 = c\varepsilon_0, \qquad (13.52)$$

где c — коэффициент пропорциональности, по величине $q_{\text{ми}}$ вычислить ε_0. Таким образом, эта цепочка вычислений дает возможность связать ε_0 с размером поры.

Мак-Энени получил по этим расчетам более крутое падение ε_0 с увеличением размера пор по сравнению с зависимостями, выраженными уравнениями (13.49) и (13.50). Поскольку последние основаны на экспериментальных определениях, это означает, что теоретическая зависимость не соответствует эксперименту. Это можно объяснить тем, что в таком подходе учтен адсорбционный потенциал одиночных молекул на "голой" поверхности поры, в то время как в реальном сорбционном процессе молекулы взаимодействуют еще и с ранее адсорбированными молекулами (разд. 13.19). Если учесть это взаимодействие, то падение кривой ε_0 в зависимости от x будет менее крутым и более близким к экспериментальной зависимости. Поэтому теоретическая корреляция ε_0 и x в дальнейшем может быть улучшена более точными расчетами адсорбционного потенциала типа изложенных в разд. 13.19 или более строгими расчетами методом молекулярной динамики [76, 80].

Следует заметить, что в расчетах распределения размеров пор с использованием уравнений типа (13.21) показатель степени n принимается равным 2. В последних работах Стекли и сотр. [73] рекомендуют использовать $n = 3$. Рассчитанные ими кривые распределения, показанные далее на рис. 13.49, оказались в хорошем согласии с методом молекулярных щупов.

Резюмируя, можно сказать, что желательно дальнейшее развитие эмпирических и теоретических методов оценки размеров микропор, основанных на энергетических параметрах. Возможно, еще один способ такой оценки мог бы состоять в прямом экспериментальном измерении теплот адсорбции и их корреляции с размером микропор. Правда, для этого требуется проводить значительно более сложные измерения теплот при низких давлениях, чем простые измерения изотерм адсорбции, необходимые для определения характеристической энергии. Однако для методических разработок они вполне оправданны, хотя и мало пригодны для рутинных измерений. Еще один метод, комбинирующий энергетический и молекулярно-ситовой подход, рассмотрен в разд. 13.20.5.4.

13.20.5.2. Метод молекулярных щупов

Как уже отмечалось, многие микропористые адсорбенты обладают молекулярно-ситовыми свойствами по отношению к молекулам адсорбтива, имеющим разные размеры. Это их свойство использо-

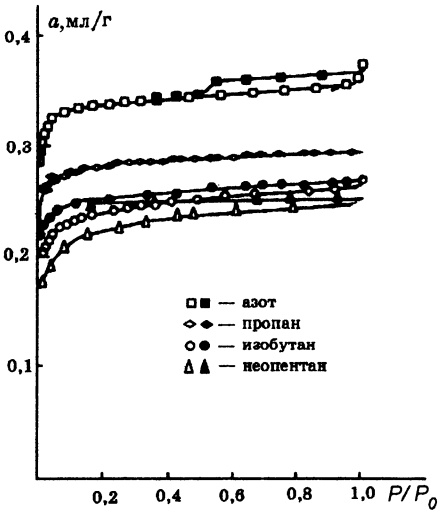


Рис. 13.38. Изотермы адсорбции азота (77 K), пропана (196 K), изобутана (261 K) и неопентана (273 K) на микропористом угле Carbosieve [6].

Черные точки — десорбция.

вано в так называемом методе молекулярных щупов. На рис. 13.38 приведены изотермы адсорбции четырех адсорбтивов на микропористом угле Carbosieve, причем адсорбция выражена в объемах жидкого адсорбата [6]. Видно, что наиболее велика адсорбция азота ($\sigma = 0{,}36$ нм)*, которая изучалась при низкой температуре 77 K. Ниже расположены изотермы адсорбции пропана (0,43 нм), изобутана (0,50 нм) и неопентана (0,62 нм), причем две последние изотермы имеют гистерезис при низких давлениях (разд. 13.8), что является дополнительным указанием на ультрамикропористую структуру этих образцов.

В большинстве работ, использующих метод молекулярных щупов, принимают в расчет эффективные диаметры молекул (выше они приведены в скобках), вычисляемые из их моделей, построенных на основе ван-дер-ваальсовых размеров. Эффективный диаметр рассчитывается из допущения о равновеликом объеме модели молекулы и "эффективной" сферической молекулы.

Конечно, надо иметь в виду, что за исключением благородных газов форма молекул отличается от сферической. На рис. 13.39 приведены модели молекул для некоторых адсорбтивов. Вопреки распространенному мнению, что молекулы алифатических углеводородов представляют собой более или менее длинные цепочки, видно, что это отличие от сферической формы, особенно для неопентана, не так уж велико.

Интегральная кривая метода молекулярных щупов строится до некоторой степени аналогично методу ртутной порометрии. Подобно тому, как измеряют объем ртути, вошедшей в поры при постепен-

* В расчетах размеров микропор в [6] для молекулы азота учтен также минимальный размер 0,3 нм.

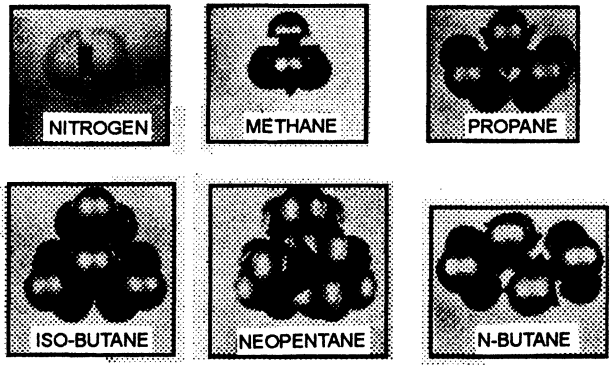


Рис.13.39. Модели некоторых молекул адсорбтивов [79].

но увеличивающемся давлении, так и в методе молекулярных щупов измеряют объем поглощенных адсорбтивов, постепенно уменьшая размер их молекул.

Если начинать опыт с наибольших по размеру молекул, будет получаться точка на интегральной кривой (рис. 13.40, *а*) с минимальным объемом микропор самой большой ширины подобно точке, полученной в методе ртутной пирометрии при низком давлении. Последующие точки будут соответствовать адсорбции все меньших молекул, что будет давать все больший суммарный объем микропор. Графическим дифференцированием интегральной кривой получают дифференциальную кривую распределения (рис. 13.40, *б*).

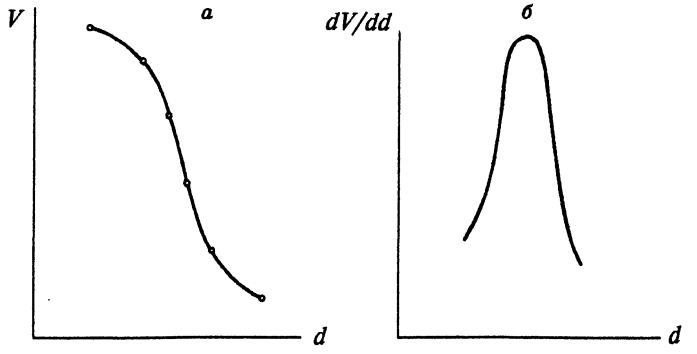


Рис. 13.40. Построение интегральной (*а*) и дифференциальной (*б*) кривых в методе молекулярных щупов.

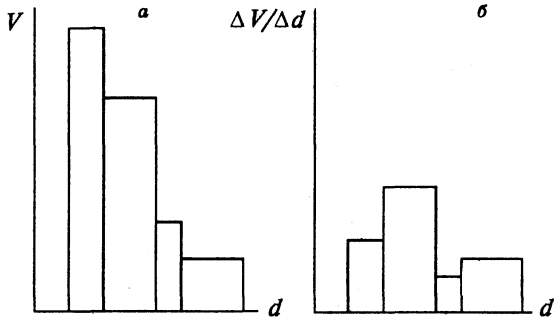


Рис. 13.41. Построение интегральной (*а*) и дифференциальной (*б*) гистограмм.

Чаще распределение размеров пор выражают в виде гистограммы (рис. 13.41, *а*). На оси абсцисс основание каждого прямоугольника отвечает интервалу размеров Δd при переходе от одного адсорбтива к другому, а высота — соответствующий объем всех заполненных пор V, начиная с самых больших. Дифференциальная гистограмма получается из интегральной делением приращения объема пор ΔV при переходе от одного адсорбтива к другому на соответствующее уменьшение диаметра пор Δd. Полученные значения $\Delta V/\Delta d$ являются высотой соответствующего прямоугольника дифференциальной гистограммы (рис. 13.41, *б*).

Как уже неоднократно отмечалось, расчет объемов пор основан на допущении о плотности адсорбтива в порах равной плотности нормальной жидкости. Приблизительное представление о том, насколько соблюдается это допущение, дают расчеты Кэррота и Синга [53] суммарного объема V_1 сферических частиц, возможно более плотно упакованных в цилиндрических и щелевидных порах, по отношению к их объему V_2 в плотнейшей упаковке глобул, не стесненной стенками пор (табл. 13.5). Видно, во-первых, что при всех рассчитанных соотношениях диаметра частиц σ и размера пор d, их "наполняемость" меньше 100 % не только для ультрамикропор, но и для супермикропор. Тем не менее, во-вторых, их пространство все же наиболее эффективно используется (рис. 13.42, *а*), если размер пор равен диа-

Таблица 13.5

Упаковка сферических молекул в микропорах [53]

d/σ	$V_1/V_2 \cdot 100$	
	Цилиндр	Щель
1,0	91	82
1,4	53	66
1,8	42	87
2,5	64	85
3,0	64	87
4,0	68	90

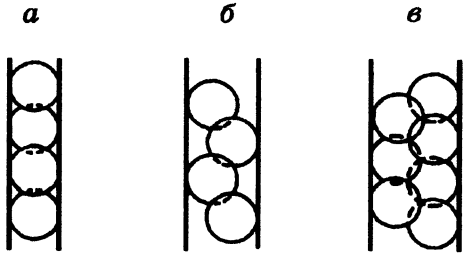


Рис. 13.42. Схема упаковки сферических молекул в щелевидной поре.
а) $d = \sigma$; *б*) $d = 1{,}4\sigma$; *в*) $d = 1{,}8\sigma$.

метру частиц (первая строка таблицы). В-третьих, при увеличении размеров пор частицы вынуждены раздвинуться (рис. 13.42, *б*), чтобы позволить молекулам разместиться на противоположных стенках и это резко снижает наполняемость, особенно в цилиндрических порах. При последующем расширении пор наполняемость снова возрастает (рис. 13.42, *в*).

Своеобразие такого хода заполнения влияет на точность даже относительной оценки объемов пор, что можно показать на примере заполнения щелевидных пор азотом ($d_{эф} = 0{,}35$ нм) и пропаном ($d_{эф} = 0{,}43$ нм), если принять форму их молекул шарообразной. Пусть размер пор будет 0,6 нм. Тогда для пропана $d/\sigma = 1{,}4$, что соответствует наполняемости пор для него 66 %, для азота $d/\sigma = 1{,}7$ (наполняемость около 87 %). Из этих значений вытекает, что объем пор, вычисленный в предположении нормальной молярной плотности, в обоих случаях будет преуменьшен, но для пропана преуменьшен в большей степени, чем для азота. Предположим теперь, что $d = 0{,}45$ нм. Тогда для пропана $d/\sigma \approx 1$ (наполняемость около 82 %), для азота $d/\sigma \approx 1{,}3$ (наполняемость около 66 %). Снова объем пор будет преуменьшен, но теперь в большей степени для азота, чем для пропана. Это значит, что изотермы адсорбции азота и пропана, выраженные в объемах жидкого адсорбтива, в первом случае аномально далеки друг от друга, во втором — аномально близки. Именно этим эффектом, вероятно, объясняется аномально высокое положение изотерм адсорбции азота (первый рассмотренный вариант) с изотермами адсорбции других адсорбтивов, которое наблюдалось в работе [6].

Хотя эти расчеты формальны, в частности, не учитывают влияние адсорбционного потенциала, резко усиленного в микропорах, на упаковку молекул, они, тем не менее, дают хорошее представление о роли стерических факторов в ходе заполнения микропор. При отклонении формы молекулы от сферической роль этих факторов возрастает. Поэтому к оценке результатов нахождения распределения объема пор по их размерам методом молекулярных щупов нужно подходить с известной осторожностью.

Тем не менее, такие определения делаются во многих работах и, несмотря на их приближенность, они позволяют сделать полезную оценку размеров микропор.

Для примера на рис. 13.43, *а* построена интегральная кривая по экспериментальным данным для адсорбции неопентана (эффективный диаметр $\sigma = 0{,}62$ нм), изобутана ($\sigma = 0{,}50$ нм), пропана ($\sigma = 0{,}43$ нм) и азота ($\sigma = 0{,}36$ нм) на активированном угле Carbosieve, полученным в работе [6].

На оси ординат отложены объемы жидкого адсорбата, заполняющего поры. Отметим, что первая точка, отвечающая адсорбции неопентана, дает общий объем 0,26 мл всех пор, размер которых превышает 0,62 нм. Для построения дифференциальной гистограммы (рис. 13.43, *б*) может быть использовано только изменение объема пор ΔV при переходе от неопентана к изобутану. Будучи разделенным на изменение размера пор Δd, при этом переходе может быть получен первый правый прямоугольник гистограммы. Поэтому суммарный объем самых крупных микропор с $d > 0{,}62$ нм не отражен на гистограмме, а может быть отмечен лишь в тексте или значением ординаты первой точки интегральной кривой рис. 13.43, *а*. Если число использованных адсорбтивов равно n, то число прямоугольников гистограммы равно n-1.

Гистограмма (рис. 13.43, *б*) показывает, что Carbosieve является ультрамикропористым адсорбентом со значительным объемом очень узких пор. Правда, в нем имеется значительный (больше половины) объем микропор, размер которых неизвестен. Для их изучения необходимо дополнительно использовать адсорбтивы с более крупными молекулами.

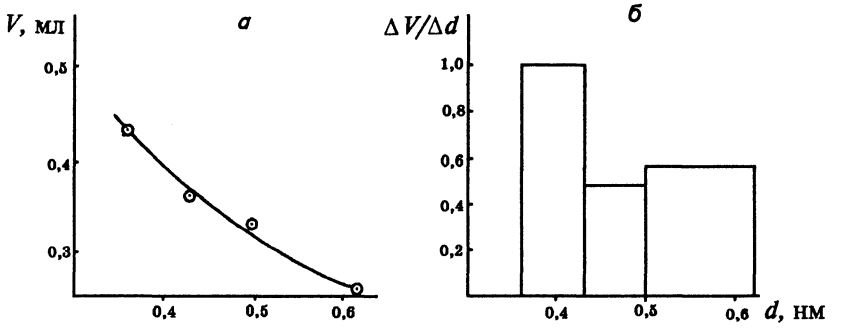


Рис. 13.43. Распределение объема пор для угля Carbosieve по размерам пор. *а* — интегральная кривая, *б* — гистограмма. Построены по данным работы [6].

13.20.5.3. Метод молекулярных щупов Синга и сотрудников

Синг и сотр. [6, 63] предложили свой метод оценки распределения микропор, также основанный на использовании различной доступности микропор для молекул разных размеров. Авторы делят щелевидные микропоры на два класса: те, в которых происходит, по их терминологии, первичный адсорбционный процесс в условиях повышенного адсорбционного потенциала [$d = (1 \div 2)\sigma$] и те, в которых происходит вторичный, кооперативный процесс [$d = (2 \div 5)\sigma$]. Эти подгруппы соответствуют указанному в разд. 13.2 подразделению микропор на ультрамикропоры и супермикропоры, поэтому в дальнейшем изложении мы будем пользоваться этой терминологией.

На рис. 13.38 были приведены измеренные ими изотермы адсорбции четырех адсорбтивов: азота, пропана, изобутана, неопентана на молекулярно-ситовом угле Carbosieve — одном из изученных ими четырех микропористых образцов. На рис. 13.44 показаны изотермы адсорбции этих адсорбтивов на другом, более разнородно-пористом угле AX21.

Для расчетов объемов ультрамикропор и супермикропор (на основе обычного допущения о нормальной плотности адсорбированной фазы) в работе сделано допущение о том, что поглощение

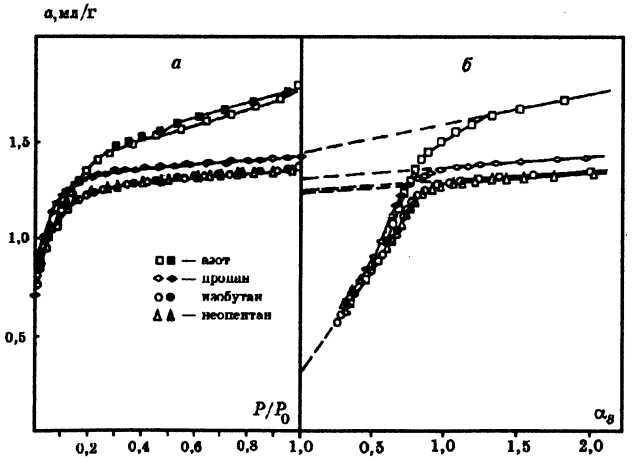


Рис. 13.44. Изотермы адсорбции (*а*) азота (77 K), пропана (196 K), изобутана (261 K) и неопентана (273 K) и α_s-графики (*б*) для активированного угля AX21 [6].

Адсорбция выражена в объемах жидкого адсорбата. Черные точки — десорбция.

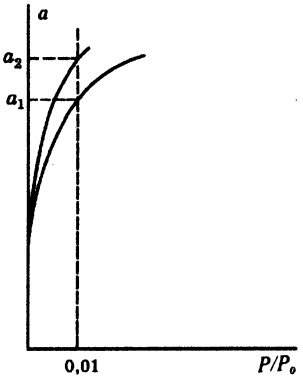


Рис. 13.45. Схема, показывающая различие величины адсорбции при $P/P_0 = 0{,}1$ для изотерм разной крутизны.

адсорбтива при $0{,}01P_0$ соответствует объему ультрамикропор*, а разность общего объема пор, найденного α_s-методом (из величины отсечки на оси ординат) и объема ультрамикропор дает величину объема супермикропор. Выбор границы $0{,}01P_0$ мотивируется тем, что для многих микропористых адсорбентов уравнение ТОЗМ хорошо описывает адсорбцию именно до этого давления. Второй аргумент — теплоты адсорбции аргона и азота [78] при $P/P_0 = 0{,}01$ падают до обычных для непористых поверхностей значений.

Вероятно, такая оценка объемов ультрамикропор и супермикропор является грубо ориентировочной из-за несколько произвольного определения границы $0{,}01P_0$ между ними и из-за крутого подъема изотермы в этой области. Небольшое отклонение от этого давления может приводить к значительному изменению объема этих разновидностей микропор.

Действительно, оправдание этой границы выполнимостью уравнения ТОЗМ нельзя считать серьезным аргументом. Как указывалось в разд. 13.9.3, прямолинейность графика ДР не может служить надежным обоснованием характера адсорбции. Более серьезен аргумент, связанный с изменением теплоты адсорбции. Однако ссылка на изменение теплоты адсорбции азота и аргона не дает основания распространять этот критерий на другие системы адсорбат — адсорбент. Разный адсорбционный потенциал для разных пар адсорбтив — адсорбент может приводить к различным объемам поглощенного пара при фиксированном давлении (см. рис. 13.45).

Поэтому кажется более надежной, как это указано в разд. 13.17, оценка адсорбционной емкости (приблизительно — объема) ультрамикропор по отсечке на оси ординат сравнительных графиков типа показанных на рис. 13.28 и 13.29 или по объемному сравнительному методу (разд. 13.18). Так, для образца АХ21 (см. рис. 13.28 и 13.44) экстраполяция нижнего прямолинейного отрезка α_s-графика приводит к значению объема ульрамикропор, доступных для

* В этом допущении не учтено, что при давлении, меньшем $0{,}01P_0$, одновременно происходит адсорбция и в супермикропорах. Хотя соответствующая поправка, вероятно, невелика, пренебрежение ею должно быть оговорено.

Таблица 13.6

Полный объем, мл/г, микропор V_p, находимый по отсечке на α_s-графиках, и V_0 — объем, мл/г, заполняемых при $0{,}01P_0$ пор [6]

Образец	Азот		Пропан		Изобутан		Неопентан	
	V_p	V_0	V_p	V_0	V_p	V_0	V_p	V_0
Carbosieve	0,43	0,43	0,36	0,36	0,33	0,33	0,26	0,26
JF 005	0,33	0,33	0,28	0,28	0,25	0,25	0,22	0,22
JF 144	0,44	0,55	0,45	0,51	0,41	0,49	0,42	0,49
JF 518	0,43	0,98	0,43	0,90	0,39	0,90	0,46	0,89
AX 21	0,78	1,52	0,77	1,29	0,71	1,25	0,80	1,22

азота, равному 0,33 мл вместо 0,78 мл (табл. 13.6), оцененному из адсорбции при $P/P_0 = 0{,}01$. Это значит, что ультрамикропоры этого образца заполняются при давлении меньшем, чем это значение. Кстати, этот объем практически совпадает с объемом ультрамикропор 0,3 мл, рассчитанным из разности объема микропор по азоту и неопентану (см. табл. 13.6), что означает, что неопентан заполняет в основном супермикропоры, а в ультрамикропорах не адсорбируется. Подробно это будет рассмотрено далее.

Главной отличительной чертой метода является способ вычисления распределения. Вместо общепринятого способа (в методах капиллярной конденсации, ртутной порометрии, в вышеописанном методе молекулярных щупов) выражения дифференциального распределения в виде отношения объема пор в определенном интервале размеров к этому интервалу (т.е. в виде величин $\Delta V/\Delta d$ или dV/dd в функции от d) авторы относят объем ультрамикропор, находимых, по условию, из величины адсорбции при $P/P_0 = 0{,}01$ ко ***всему*** интервалу размеров от 2σ до 1σ, а не к ***действи-***

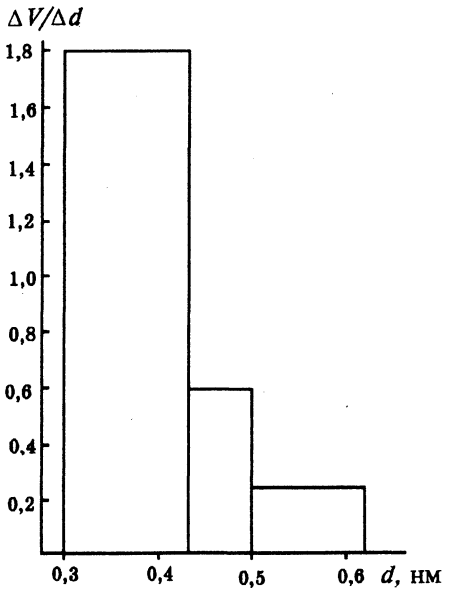


Рис. 13.46. Гистограмма для угля AX21, полученная общепринятым методом.

Рассчитана по экспериментальным данным [6].

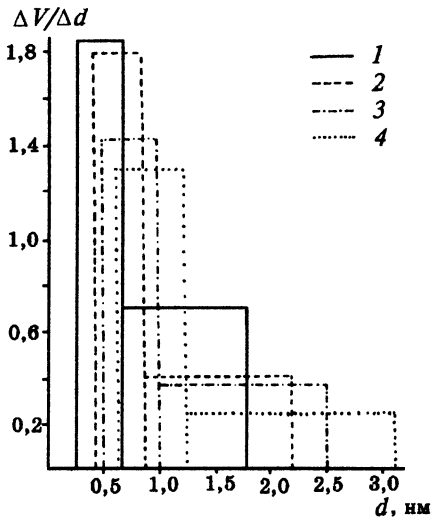


Рис. 13.47. Гистограмма для угля АХ21, рассчитанная по методу Синга и сотр. [6].
1 — азот, *2* — пропан, *3* — изобутан, *4* — неопентан.

тельному интервалу размеров от границы 2σ до минимального размера для данного адсорбента. Точно так же, для супермикропор дифференциальное распределение они вычисляют в виде отношения их объема ко ***всему*** интервалу размеров супермикропор от 5σ до 2σ, а не к ***действительному*** интервалу для данного адсорбента.

Таким образом, вместо получения набора величин $\Delta V/\Delta d$ (набора прямоугольников гистограммы) при переходе от одного адсорбтива к другому во всем измеренном интервале микропор (рис. 13.46) авторы вычисляют только две величины распределения $\Delta V/\Delta d$ для каждого адсорбтива — одну для ультрамикропор, другую — для супермикропор. Для четырех адсорбтивов они получили таким образом восемь величин $\Delta V/\Delta d$ (рис. 13.47).

Этот подход был бы корректным, если бы действительное распределение было непрерывным в интервале размеров пор от 1σ до 5σ, что маловероятно. Для реальных же адсорбентов четко определенной (по условию) является только граница ультрамикропор и супермикропор, а именно размер $d = 2\sigma$. Два других значения размеров пор — минимальный $d_{\min}^{\text{УМИ}}$ ультрамикропор и максимальный $d_{\max}^{\text{СПМ}}$ супермикропор могут иметь свое собственное значение и именно эти значения должны быть приняты в расчетах. Так как они неизвестны, то в общепринятых методах "прощупывают" структуру молекулами разных размеров, наблюдая при этом изменения величины адсорбции.

Проиллюстрируем сказанное на примере угля АХ21, исследованного в работе [6]. Для этого угля поглощение азота при $P/P_0 = 0{,}01$ составляет 0,78 мл (см. табл. 13.6). Деля это значение на весь условный интервал размеров ультрамикропор $0{,}72 - 0{,}3 = 0{,}42$, авторы получают $\Delta V/\Delta d = 1{,}85$. Предположим, что действительный минимальный размер ультрамикропор не 0,3 нм, а 0,4 нм. Тогда действи-

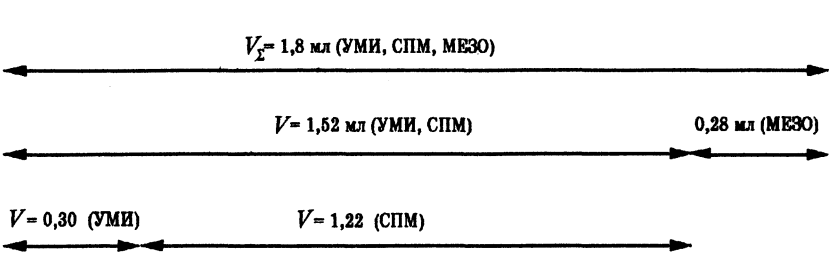


Рис. 13.48. Объемы ультрамикропор (УМИ), супермикропор (СПМ) и мезопор в активированном угле АХ21, рассчитанные по данным работы [6].

тельная величина $\Delta V/\Delta d = 0{,}78/0{,}32 = 2{,}44$, а не 1,85. Для супермикропор авторы получили $\Delta V = 0{,}74$ мл (разность 1,52 и 0,78) и делением на весь интервал их размеров от 1,8 до 0,72 нм, т.е. $\Delta d = 1{,}08$ нм, получили $\Delta V/\Delta d = 0{,}68$. Положим, действительный минимальный размер супермикропор не 1,8, а 1,4. Тогда действительное значение $\Delta V/\Delta d = 0{,}74/0{,}68 = 1{,}1$, а не 0,68.

Сопоставим теперь полученное авторами распределение для угля АХ21 (см. рис. 13.47) с распределением, рассчитанным обычным образом (см. рис. 13.46) на основе одних и тех же экспериментальных данных. Видно, что общий вид гистограмм близок, однако интервалы размеров пор сильно различаются. Это вызвано тем, что в обычном методе увеличение объема пор при переходе от больших молекул к меньшим относится к разнице их размеров, в рассматриваемом же методе общий объем пор обеих разновидностей относится к условному интервалу их размеров.

Попытаемся теперь получить общую картину структуры пор для угля АХ21 на основе экспериментальных данных [6], но применяя обычные подходы и условно классифицируя поры по азоту* (рис. 13.48). Общий объем пор из изотермы адсорбции $V_\Sigma = 1{,}8$ мл (см. рис. 13.44). Начало гистерезисной петли отвечает адсорбции 1,52 мл. Это значит, что объем мезопор равен $1{,}8 - 1{,}52 = 0{,}28$ мл. Остальной объем 1,52 мл принадлежит ультрамикропорам (их объем $1{,}52 - 1{,}22 = 0{,}3$ мл, см. табл. 13.6) и супермикропорам. Распределение ультрамикропор по размерам (от 0,3 до 0,62 нм) представлено на рис. 13.46. Так как, по условию, максимальный размер ультрамикропор 0,72 нм, то возможно их наличие за пределами этого распределения. Однако как следует из α_s-графика (см. рис. 13.28), объем ультрамикропор практически равен 0,3 мл, т.е. все они заключены в интервале 0,3—0,62 нм. Поэтому объем пор $1{,}52 - 0{,}30 = 1{,}22$ мл пол-

* Как указывалось в разд. 13.2, деление микропор на супермикропоры и ультрамикропоры зависит от природы адсорбтива (размера его молекул).

ностью принадлежит супермикропорам. Он как раз равен объему адсорбированного неопентана, т.е. последний заполняет только супермикропоры. Для получения распределения их по размерам необходимо измерение адсорбции более крупных молекул.

Сами авторы признают, что предложенный ими метод является первой попыткой и требует дальнейшего усовершенствования. Из приведенной выше критики следует, что это действительно так.

13.20.5.4. Метод, основанный на измерении теплот смачивания

В разд. 7.4 был описан метод определения удельной поверхности по теплотам смачивания. Стекли и сотр. [59, 72] предложили использовать измерение теплоты смачивания микропористых образцов в жидкостях, молекулы которых различаются по размеру, для расчета микропор по их ширине. Этот метод является еще одним вариантом метода молекулярных щупов, только вместо измерения адсорбции из паровой фазы различных молекул в нем измеряются теплоты смачивания.

В [59] было показано, что, в отличие от открытых поверхностей, для которых теплота смачивания на единицу поверхности является при данных условиях постоянной величиной для адсорбента данной природы, для микропористых образцов она зависит от размера пор. Естественно допустить, что эта зависимость коррелирует с аналогичной зависимостью характеристической энергии от размеров пор в уравнении ТОЗМ. Ранее Берингом и Серпинским [68] было показано, что чистая дифференциальная теплота адсорбции q связана с ε_0 соотношением

$$q = \beta\varepsilon_0\left[\left(\ln\frac{1}{\theta}\right)^{\frac{1}{2}} + (\alpha T/2)\left(\ln\frac{1}{\theta}\right)^{-\frac{1}{2}}\right], \qquad (13.53)$$

где θ — степень заполнения микропор, α — термический коэффициент расширения адсорбата при температуре T.

При заполнении микропор, т.е. при изменении степени их заполнения от 0 до 1 теплота смачивания определяется выражением [69]:

$$\Delta Q = \int_0^1 q(\theta \mathrm{d}\theta). \qquad (13.54)$$

Подставив q из выражения (13.53) и выполнив интегрирование, получим

$$\Delta Q\ (\text{Дж/моль}) = \beta\varepsilon_0\sqrt{\pi}(1+\alpha T)/2, \qquad (13.55)$$

где β — коэффициент аффинности.

Для полной адсорбционной емкости микропор a_0, (моль/г адсорбента) теплота смачивания будет равна

$$\Delta Q\ (\text{Дж/ г}) = a_0\beta\varepsilon_0\sqrt{\pi}(1+\alpha T)/2. \qquad (13.56)$$

По оценке [59], теплота смачивания бензола для ряда активированных углей зависела от их структуры и для наиболее тонкопористых превышала теплоту смачивания на открытой углеродной поверхности примерно в полтора раза.

Если адсорбент погружать в жидкости, молекулы которых имеют разные размеры, то их полная адсорбционная емкость будет тем меньше, чем больше размеры молекул. В соответствии с уменьшением количества молекул, заполняющих поры, и с изменением характеристической энергии, учитываемой константой β, будет изменяться и измеряемая теплота смачивания. Это дает возможность по уравнению (13.56) определить полную адсорбционную емкость (и, приблизительно, объем заполняемых пор) для каждой из жидкостей по величине измеряемой теплоты

$$a_0 = 2\Delta Q/\beta\varepsilon_0\sqrt{\pi}(1+\alpha T). \qquad (13.57)$$

Конечно, если в образце имеются другие разновидности пор с так называемой "внешней" (по отношению к микропорам) поверхностью A_e, то необходимо из измерений теплоты предварительно вычесть теплоту смачивания этой поверхности

$$\Delta Q_e = q_e A_e, \qquad (13.58)$$

где q_e, Дж/м^2, — удельная теплота смачивания для данной пары адсорбент — адсорбат, находимая из таблиц. A_e определяется каким-либо из сравнительных методов или методом предадсорбции нонана или другого подходящего адсорбтива (разд. 13.20.2).

Метод оказался удобным вследствие того, что доступнее иметь широкий набор органических жидкостей с большой вариацией размера молекул, чем соответствующий набор газообразных адсорбтивов. Кроме того, измерение теплот смачивания можно осуществить с высокой точностью [59].

Процедура нахождения распределения размеров микропор следующая [59]. Сначала определяется ε_0 для данного адсорбента по изотерме для адсорбтива с небольшим размером молекул (например, по стандартному адсорбтиву — бензолу). Затем измеряются теплоты смачивания для жидкостей, имеющих молекулы разного

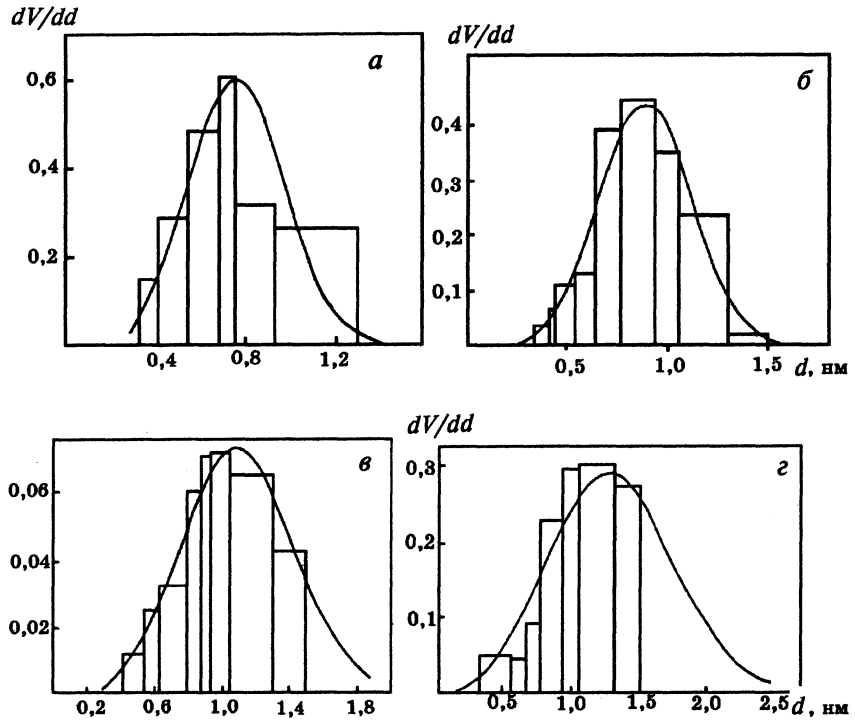


Рис. 13.49. Дифференцированные гистограммы (ступенчатые графики) и кривые распределения объема пор по их эффективным диаметрам, вычисленным по уравнению ТОЗМ для активированных углей CAF-A (*а*), СМ (*б*), U-103 (*г*) и для пористой сажи ХС-72 (*в*) [71].

размера, и, после внесения поправки на теплоту смачивания "внешней" поверхности, для каждой из них определяется a_0 по уравнению (13.57). По размерам молекул (ось абсцисс) и величинам a_0 или пересчитываемым из них величинам $V_{\text{ми}}$ (ось ординат) строится гистограмма — так, как это было сделано в разд. 13.20.5.2.

На рис. 13.49 представлены гистограммы для нескольких углеродных адсорбентов и, для сравнения, кривые распределения, вычисленные по уравнению ТОЗМ, в котором показатель степени n принят равным 3 (разд. 13.9.3). Видно очень хорошее согласие результатов, полученных этими методами.

В табл. 13.7 приведены все необходимые для расчетов величины: размеры молекул σ использованных жидкостей, коэффициен-

Таблица 13.7

Параметры жидкостей, использованных в методе теплот смачивания [71]

Жидкость	σ, нм	α	β	q_e, Дж/м²	V_m, мл/моль
Хлористый метилен	0,33	1,34	0,66	0,152	64,02
Бензол	0,41	1,24	1,00	0,114	88,91
Циклогексан	0,54	0,96	1,04	0,101	108,10
Тетрахлорид углерода	0,63	1,22	1,05	0,115	96,50
1, 5, 9-Циклододекатриен	0,76	0,76	1,90	0,103	182,02
α-Пинен	0,68/0,80	1,02	1,70	0,110	158,75
Перхлорциклопентадиен	0,75/0,88	1,17	1,91	0,110	159,30
Тетрабутилмочевина	0,93	0,85	3,50	0,118	282,34
Тетраизопропилортотитанат	1,05	2,23	3,31	0,205	294,57
Тетрабутилортотитанат	1,30	0,52	3,83	0,167	340,36
Три-2, 4-ксилилфосфат	1,50	0,66	4,05	0,160	360,04

Таблица 13.8

Текстурные параметры образцов углеродных адсорбентов, распределение размеров микропор которых показано на рис. 13.49 [71]

Образец	ε_0, кДж/моль	$V_{ми}$, мл/г	A_e, м²/г	σ, нм	$A_{ми}$, м²/г
CAF-A	27,5	0,316	102,0	0,64	884
СМ	26,2	0,252	28,0	0,75	608
ХС-72	22,0	0,059	107,0	1,02	120
U-103	20,6	0,330	60,0	1,18	575

ты α и β, удельные теплоты смачивания на непористой углеродной поверхности q_e и молярные объемы нормальной жидкости V_m для пересчета a_0 в $V_{ми}$. $A_{ми}$ представляет кумулятивную поверхность, рассчитанную из кривых распределения в предположении щелевидной формы микропор.

Чтобы дать представление о текстурных параметрах исследованных углеродных адсорбентов, в табл. 13.8 приведены соответствующие величины.

Оценивая метод теплот смачивания, следует заметить, что его достоверность зависит от того, насколько хорошо уравнение ТОЗМ описывает адсорбцию на исследуемых образцах, т.е. ограничения метода совпадают с ограничениями ТОЗМ. По-видимому, в приведенных примерах эти ограничения были минимальными.

Дополнительное исследование некоторых микропористых активированных углей в электронном микроскопе высокого разрешения и методом теплот смачивания [70] показало хорошее согласие обоих методов.

13.21. Заключение

Последняя глава монографии оказалась самой большой по объему из-за того, что автору хотелось отразить в ней, пожалуй, наиболее сложные вопросы специфического характера адсорбции в микропористых системах и ее теоретического описания и не менее специфические методы изучения текстуры этих систем.

Из-за чрезвычайной ограниченности пространства, в которых развиваются адсорбционные процессы в микропорах, классическое их описание оказалось невозможным и на первых порах пришлось прибегнуть к эмпирическим корреляциям. Так зарождалась теория объемного заполнения микропор, которая формально описывала экспериментальные результаты. Постепенно накапливающиеся сопоставления с результатами других измерений и теоретические изыскания в области термодинамики адсорбции в микропорах позволили расшифровать физический смысл констант этого уравнения. Это положило начало разработке методов определения сначала средних параметров микропористых материалов, а затем и получение более подробной информации о их распределении. Большой вклад в характеристику микропористых систем внесли сравнительные адсорбционные методы исследования, благодаря которым удалось отклонения от поведения непористых систем использовать как для объяснения особенностей адсорбции в микропорах, так и для количественной характеристики их текстуры. Не меньшее значение имели исследования разнодоступности микропор для молекул разных размеров, реализованные в методе молекулярных щупов. Хотя в этом методе пока еще приходится пользоваться эффективными диаметрами молекул, неизбежно вносящими неточность в определение действительных размеров микропор, тем не менее они дают ценную информацию в целом о микропористой структуре. Можно надеяться, что детализация формы и размеров молекул и учет характера их движения в адсорбированном состоянии позволит улучшить ее описание.

Вероятно, значительный прогресс в теории адсорбции в микропористых системах и в описании их структуры удастся достигнуть на основе совсем не затронутых в монографии методов молекулярной динамики, применение которых недавно началось и быстро расширяется.

В целом, изучение адсорбционных явлений в микропорах и исследование их текстуры — это область, в которой предстоит еще много работать и в которой в ближайшее время можно ожидать значительных достижений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Дубинин М.М.** // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1983. — С. 487.
2. **Грег С., Синг К.** Адсорбция, удельная поверхность, пористость. — 2-е изд. — М.: Мир, 1984. — 310 с.
3. **Заграфская Р.В., Карнаухов А.П., Фенелонов В.Б.** // Кинетика и катализ. — 1979. — Т. 20. — С. 465.
4. **Киселев А.В.** // Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. — М.: Изд-во АН СССР, 1953. — С. 86.
5. **Payne D.A., Sing K.S.V., Turk D.H.** // J. Coll. Interface Sci. — 1973. — Vol. 43. — P. 287.
6. **Carrott P.J.M., Roberts R.A., Sing K.S.V.** // Characterisation of Porous Solids. — Amsterdam: Elsevier, 1988. — Vol. 39. — P. 89.
7. **Карнаухов А.П., Киселев А.В., Храпова Е.В.** // Докл. АН СССР. — 1954. — Т. 94. — С. 915.
8. **Гурфейн Н.С., Добычин Д.П., Коплиенко Л.С.** // Журн. физ. химии. — 1970. — Т. 44. — С. 741.
9. **Everett D.H., Powl J.C.** // J. Chem. Soc. Faradey Trans. I. — 1976. — Vol. 72. — P. 619.
10. **De Boer J.H., Custers J.F.H.** // Z. Phys. Chem. — 1934. — Bd. 25. — S. 225.
11. **Moelwyn-Hughes E.A.** // J. Coll. Sci. — 1956. — Vol. 11. — P. 501.
12. **Радушкевич Л.В.** // Докл. АН СССР. — 1958. — Т. 119. — С. 530.
13. **Джейкок М., Парфит Дж.** Химия поверхностей раздела фаз. — М.: Мир, 1984. — С. 151.
14. **Бабаев П.И., Дубинин М.М., Исирикян А.А.** // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1976. — С. 1929.
15. **Куковский Е.Г.** Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. — Киев: Наук. думка, 1966.
16. **Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.** Адсорбция на глинистых минералах. — Киев: Наук. думка, 1975. — 351 с.
17. **Овчаренко Ф.Д., Тарасевич Ю.И., Руденко В.М. и др.** // Укр. хим. журн. — 1970. — Т. 36. — С. 253.
18. **Овчаренко Ф.Д., Тарасевич Ю.И., Валицкая В.М., Поляков В.Е.** // Коллоидн. журн. — 1967. — Т. 29. — С. 565.
19. **Дубинин М.М., Радушкевич Л.В.** // Докл. АН СССР. — 1947. — Т. 55. — С. 331.
20. **Радушкевич Л.В.** // Основные проблемы теории физической адсорбции. — М.: Наука, 1970. — С. 407.
21. **Дубинин М.М., Полстянов Е.Ф.** // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1966. — С. 610, 793, 1507.
22. **Дубинин М.М., Астахов В.А.** // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1971. — С. 5, 11.
23. **Dubinin M.M., Stoeckli H.F.** // J. Coll. Interface Sci. — 1980. — Vol. 75. — P. 34.
24. **Stoeckli H.F.** // Chimia. — 1974. — Bd. 28. — S. 727.
25. **Stoeckli H.F., Kraehenbuehl F.** // Carbon. — 1986. — Vol. 22. — P. 297.
26. **Дубинин М.М.** // Успехи химии. — 1982. — Т. 51. — С. 1065.
27. **Дубинин М.М., Поляков Н.С., Катаева Л.И.** // Современные проблемы теории адсорбции. — М.: ПАИМС, 1995. — Т. 1. — С. 5.
28. **Stoeckli H.F.** // J. Coll. Interface Sci. — 1977. — Vol. 59. — P. 184.
29. **Дубинин М.М., Полстянов Е.Ф.** // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1966. — С. 793.
30. **Дубинин М.М.** // Журн. физ. хим. — 1965. — Т. 39. — С. 1305.
31. **Дубинин М.М.** Адсорбция и пористость. — М.: Изд-во ВАХЗ, 1972. — С. 34.
32. **Brunauer S.** // Surface Area Determination. — L.: Butterworth, 1970. — P. 70, 79.
33. **Заграфская Р.В., Карнаухов А.П., Фенелонов В.Б.** // Кинетика и катализ. — 1976. — Т. 17. — С. 730.
34. **Карнаухов А.П.** // Кинетика и катализ. — 1971. — Т. 12. — С. 1025, 1235.

35. **Заграфская Р.В., Карнаухов А.П., Фенелонов В.Б.** // Кинетика и катализ. — 1979. — Т. 20. — С. 465.
36. **Mieville R.L.** // J. Coll Interface Sci. — 1972. — Vol. 41. — P. 371.
37. **De Boer J.H., Steggerda J.J., Zwietering P.** // Proc. Kon. Ned. Ak. Wetensch. — Verslag, 1954. — Vol. 63. — P. 160.
38. **De Boer J.H., Linsen B.G., Van-der Plas Th., Zondervan G.J.** // J. Catalysis. — 1965. — Vol. 4. — P. 649.
39. **De Boer J.H., Linsen B.G., Osinga Th.J.** // J. Catalysis. — 1965. — Vol. 4. — P. 643.
40. **Carrott P.J.M., Drummond F.C., Kenny M.B. et al.** // Colloids and Surfaces. — Amsterdam: Elsievier, 1989. — Vol. 37. — P. 1.
41. **Kaneko K., Ishii C., Rybolt T.** // Characterisation of Porous Solids. — Amsterdam: Elsevier, 1994. — Vol. 87. — P. 583.
42. **Радушкевич Л.В.** // Докл. АН СССР. — 1958. — Т. 119. — С. 530.
43. **Гребенников С.Ф., Пахомов Ю.И., Смирнова М.В.** // Калориметрия в адсорбции и катализе. — Новосибирск, 1982. — (Препр. / Ин-т катализа; № 53).
44. **Гребенников С.Ф., Серпинский В.В., Пахомов Ю.И., Якубов Т.С.** // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1983. — С. 498.
45. **Авгуль Н.Н., Киселев А.В.** // Докл. АН СССР. — 1957. — Т. 112. — С. 673.
46. **Дубинин М.М.** // Основные проблемы теории физической адсорбциии. — М.: Наука, 1970. — С. 251.
47. **Беринг Б.П., Жуковская Е.Г., Рахмуков Б.Г., Серпинский В.В.** Там же. — С. 382.
48. **Карнаухов А.П.** // Адсорбция в микропорах. — М.: Наука, 1983. — С. 200.
49. **Гаврилов В.Ю.** // Кинетика и катализ. — 1995. — Т. 36. — С. 631.
50. **Гаврилов В.Ю.** // Там же. — 1995. — Т. 36. — С. 787.
51. **Karnaukhov A.P., Fenelonov V.B., Gavrilov V.Yu.** // Pure and Appl. Chem. — 1989. — Vol. 61. — P. 1913.
52. **Радушкевич Л.В.** // Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. — М.: Изд-во АН СССР, 1958. — С. 281.
53. **Carrott P.J.M., Sing K.S.W.** // Characterisation of Porous Solids. — Amsterdam: Elsevier, 1988. — Vol. 39. — P. 77.
54. **Gregg S.J., Langford J.F.** // Trans. Faraday Soc. — 1969. — Vol. 65. — P. 1394.
55. **Parfitt G.D., Sing K.S.W., Urwin D.** // J. Coll. Interface Sci. — 1975. — Vol. 53. — P. 187.
56. **Meyer L.** // Z. Phys. Chem. N.F. — 1958. — Bd. 16. — S. 391.
57. **Плавник Г.М., Дубинин М.М.** // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1966. — С. 628.
58. **Дубинин М.М.** // Адсорбция в микропорах. — М.: Наука, 1983. —С. 186.
59. **Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli H.F.** Aktiv. carbon. — N. Y.: Marcel Dekker, 1988.
60. **Дубинин М.М.** // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1981. — С. 9.
61. **Hirsch P.B.** // Proc. Roy. Soc. — 1954. — A226. — P. 143.
62. **Stoeckli H.F., Houriet J.Ph., Perret A., Huber U.** // Characterisation of Porous Solids, Soc. Chem. Ind. — L., 1979. — P. 31.
63. **Huber H., Stoeckli H.F., Houriet J.Ph.** // J. Interface Sci. — 1978. — Vol. 67. — P. 195.
64. **Дубинин М.М.** // Докл. АН СССР. — 1984. — Т. 275. — С. 1442.
65. **Дубинин М.М., Поляков Н.С., Устинов Е.А.** // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1985. — С. 2680.
66. **Perret A., Stoeckli H.F.** // Helv. Chim. Akta. — 1975. — Vol. 58. — P. 2318.
67. **Киселев А.В., Ковалева Н.М.** // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. — 1959. — С. 955.
68. **Беринг Б.П., Серпинский В.В.** // Докл. АН СССР. — 1957. — Т. 114. — С. 1257; 1963. — Т. 148. — С. 1331.
69. **Barton S.S., Boulton G.L., Dacey J.R. et al.** // J. Coll. Interface Sci. — 1972. — Vol. 49. — P. 462; 1978. — Vol. 64. — P. 50.

70. **Innes R.W., Fryer J.R., Stoeckli H.F.** // Carbon. — 1989. — Vol. 27. — P. 71.
71. **Stoeckli H.F., Rebstein P., Ballerini L.** // Carbon. — 1990. — Vol. 28. — P. 907.
72. **Стекли Х.Ф.** // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1981. — С. 63.
73. **Stoeckli H.F., Kraehenbuehl L., Ballerini L., De Bernardini S.** // Carbon. — 1989. — Vol. 27. — P. 125.
74. **McEnaney B., Mays T.J.** // Characterisation of Porous Solids. — Amsterdam: Elsevier, 1991. — Vol. 62. — P. 477.
75. **Stoeckli H.F., Morel D.** // Chimia. — 1980. — Vol. 34. — P. 502.
76. **Seaton N.A., Walton J.P.R.B., Quirke N.** // Carbon. — 1989. — Vol. 27. — P. 853.
77. **Stoeckli H.F., Fragniere M., Huguenin S. et al.** // Carbon. — 1988. — Vol. 26. — P. 915.
78. **Atkinson D., Carrott P.J.M., Grillet Y., Rouquerol J., Sing K.S.W.** // Fundamentals of Adsorption. — N. Y.: Eng. Found., 1987. — P. 89.
79. **Winne-Jones W.F.K.** // Structure and Properties of Porous Materials. — L.: Butterworths, 1958. — P. 35.
80. **Гривцов А.Г.** // Докл. АН СССР. — 1970. — Т. 190. — С. 868.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Абсорбат 9
Абсорбент 9
Абсорбтив 9
Абсорбция 8
Адсорбат 9
Адсорбент 9
Адсорбтив 9
Адсорбция 6, 8
  динамический характер 7
  и катализ 16
  историческая справка 9
  причина 17
  реальная и ее модель 64
  тепловой эффект 18
  термин 6,8
  типы 19
  физическая и химическая, критерии 25
  особенности 22
Адсорбционные явления
  в природе 10
  использование в технике 14
Адсорбция полимолекулярная 80
  анализ допущений теории БЭТ 92
  теория Арановича 115
  теория БЭТ 80
Алюминия гидроксид и оксид 209
Алюминия оксид, структура пленки 218, 362
Аффинности коэффициент 392
Аэросил, адсорбция на нем 333

Б

Барий сернокислый, адсорбция на нем 378
БЭТ, уравнение 85
  анализ допущений 92
  вывод 82
  выполнимость 87
  применимость к модельным системам 109
  физический смысл констант 85

В

Вермикулит, адсорбция воды на нем 390
Взаимодействие
  дисперсионное 19
  индукционное 20
  молекул на поверхности 111
  ориентационное 19
Воды адсорбция 388, 435

Г

Галлуазит 213
Гистерезис адсорбционный в микропорах 387
Гистерезис капиллярно-конденсационный
  в бутылкообразных порах 267
  причина 264
  теория Коэна 264
  теория Мак-Бэна 267
  типы петель 276
Глобулярная модель 226
Губчатые структуры 193
Гурвича правило 308, 427

Д

Диккит 202
Дисперсность металла на носителях

соотношение единиц 175
способы выражения 172
Достоверность изучения пористой структуры 356
оценка по численным экспериментам 364
сравнением независимых методов 357

Ж

Железа гидроксид и оксид 211
Железо губчатое 216

И

Измерение величин адсорбции
весовой метод 42
капиллярной микробюретки метод 39
объемный метод 33
принципиальная схема 32
статические и динамические методы 33, 50
Изобара адсорбции 29
Изобутана адсорбция 438, 443
Изостера адсорбции 31
Изотерма абсолютных величин адсорбции 28
Изотерма адсорбции 28
Арановича 115
БЭТ 85
Гаркинса и Юры 323
Генри 65
Киселева 113
Ленгмюра 68
Фрейндлиха 74
Импульсный хроматографический метод
описание 55
схема установки 57

К

Калориметры
адиабатический 60
изотермический 60
компенсационный 62
с постоянным теплообменом 61
Каолинит 202
адсорбция воды на нем 389
Капиллярная конденсация
без гистерезиса 269
влияние взаимосвязи пор 283
влияние на форму изотермы 255
влияние поверхностного натяжения 283
влияние потенциала стенок пор 282
в моделях пор 269
в реальных системах 260
классическая теория 258
нижняя граница 281
Карбосив
изотермы адсорбции на нем 438
распределение микропор по размерам 442
Катарометр 50
Кварц, адсорбция на нем 255
Керамика 215
Кельвина уравнение 259, 263
Классификация
пористых материалов по их морфологии 190
пор по размерам 192, 374
по форме первичных частиц или пор 193
формы гистерезисной петли 276
формы изотермы 77
Корпускулярные пористые системы 193
Крутизна изотермы 377

М

Магния гидроксид и оксид 202
Малоугловой рентгеновский метод 395
Манометры Мак-Леода 46
Меди оксид 211
Методы измерения адсорбции
динамические 50
статические 33
Микропоры
адсорбционный потенциал 381, 421
в активированных углях 407

в саже 408
в силикагеле 404
величины адсорбции 386
гистерезис изотерм 387
крутизна изотермы 377
особенности адсорбции 375
теплоты адсорбции 385
форма изотермы 376
Микропор размеры, определение
гистограммы 440
по молекулярным щупам 437
по теплотам смачивания 448
по ТОЗМ 395, 436
Молекул адсорбтива размеры 442, 451
Монослой адсорбата
определение 129
структура 131
Модель пористого тела
правило обращения 224
статистическая 222
физическая 222
Модель губчатых систем с элементами из
бутылок 244
цилиндров 243
щелей 240
Модели корпускулярных систем с элементами из
глобул 226
круглых дисков 237
круглых стержней 233
полиэдров 241
Моделирование пористых материалов
необходимость 221
принципы 222
Монтмориллонит 204
Морфология пористых материалов 189
Морфологические элементы корпускулярных пористых систем
волокна 209
глобулы 194
иглы 209
многогранники 213
пластинки 202
слои 204
трубки 213

Н

Неоднородность поверхности 96
Неопентана адсорбция 379, 388
Нонана адсорбция 430
Нонана предадсорбция 429

О

Объем микропор
геометрический и доступный 427
методы определения 428
Объем пор, определение 307
Объемное заполнение микропор
постулат Дубинина 372, 390
современная трактовка 424
Оксид тория, пористая структура 340

П

Палыгорскит
адсорбция на нем 388
морфология 213
Пентана адсорбция 256
Перколяции теория 284
бесконечный кластер 288
влияние координационного числа решетки 290
влияние на форму гистерезисной петли 301, 302
влияние размера решетки 291
задача связей 289
задача узлов 287
использование для расчета размеров пор 337
порог перколяции 288
применение к капиллярной конденсации 292
применение к ртутной порометрии 354
Платина напыленная 214
Плотность
истинная 309
кажущаяся 309

Площадь молекулярная
зависимость от константы $C_{БЭТ}$ 146
таблица для разных адсорбентов 144
экспериментальное измерение 142
Пористость 310
Пропана адсорбция 443
Псевдобемит 210

Р

Размер пор
выбор ветви изотермы 314
выбор сорбтива 332
использование теории перколяции 334
корректность классических расчетов 331
размер полостей 335
распределение 311, 323
средний размер 310
уточнения классического расчета 327
Решеточные модели 246
Ртутная порометрия 343
дилатометры 347
интегральная и дифференциальная кривые 349
интервал измеряемых пор 350
корпускулярных систем 351
краевой угол 345
перколяционная интерпретация 354
поверхностное натяжение ртути 345
теория 343
учет деформации образцов 354
экспериментальная методика 346

С

Сажа 200
Сепиолит 213
Силикагель 194
коаксерогели 199
стадии синтеза 195
форма частиц 194
эталонный ряд 231, 258
Сопоставление разных методов исследования текстуры 357
совмещение интегральных кривых 358
сравнение дифференциальных кривых 359, 361
сравнение с электронной микроскопией образцов 362
Сорбент 8
Сорбтив 9
Сорбтивы, физические константы 332
Сорбция 8
Сравнительные графики, интерпретация
в области супермикропор 417
в области ультрамикропор 412
интерпретация наклона 414
Сравнительные методы
Синга α_s-метод 137
объемный сравнительный метод 419
собственно сравнительный метод 138
t-метод де Бура и Липпенса 135
Сравнительные методы, использование для определения
дисперсности нанесенных металлов 166
молекулярной площади 142
текстуры активированных углей 410
текстуры микропор силикагелей 405
текстуры пористых саж 408
удельной поверхности 140
Стандартные изотермы
для адсорбции азота 318, 320
таблица для азота 320
таблица для аргона 321
таблица для бензола 322
Стандартные образцы 316
Стекло пористое 217
Схемы детальные действующих адсорбционных установок 35

Т

Теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ) 390
неоднородные микропористые структуры 396
размер микропор и характеристическая энергия 395
структурные константы 392
уравнения изотерм адсорбции 392
Тепловой эффект адсорбции, знак 18
Теплоты адсорбции
измерение 100
изостерические 59
интегральные и дифференциальные 100
на графитированной саже 104, 106
сопоставление теории с опытом 103
теоретические кривые 102
экспериментальное измерение 60
Термическая десорбция
метод 51
схема установки 53
Тетрахлорид углерода, адсорбция 257
Толщина адсорбционной пленки
теоретическая 323
экспериментальная 316

У

Угли активированные 205
кристаллиты 207
морфология 205
получение 207
трипористая структура 359
Уголь Ах21
изотермы адсорбции 443
распределение пор по размерам 445
Удельная поверхность, методы измерения
визуальные 122
методом БЭТ 127
одноточечный Темкина 149
по скорости растворения 123
по теплотам смачивания 124
сравнительными методами 140
термической десорбции 150
Удельная поверхность
при дроблении твердых тел 9
современная практика измерений 147
Удельная поверхность и дисперсность нанесенных металлов 155
выбор адсорбтива и условий измерений 159
изобары хемосорбции водорода на платине 160
изобара хемосорбции кислорода на платине 161
на родии и никеле 162
использование высокотемпературной хемосорбции 157
использование низкотемпературной хемосорбции 156
метод газового титрования 180
принцип измерений 155
расчет поверхности металла методом монослоя 164
сравнительным методом 166
методом точки максимального заполнения 168
экспресс-метод хемосорбции кислорода 176
Удельная поверхность микропор 434
для неоднородных структур 434
неприменимость метода БЭТ 431
определение по адсорбции воды 435
по теплоте смачивания кофеина 435
по ТОЗМ 434
Ультрамикропоры 374, 412
Упаковка молекул в щелевидной микропоре 441
Уравнение
де Бура—Брукгофа 328
Гаркинса—Юры 323
Кельвина 259

Уошберна 345
Френкеля—Хелси—Хилла 323
Хелси—де Бура 323
Юнга—Лапласа 282, 344
Уравнения ТОЗМ
для бипористых структур 394
Дубинина—Астахова (ДА) 393
Дубинина—Радушкевича (ДР) 392
Дубинина—Радушкевича—Стекли (ДРС) 398
Дубинина—Стекли (ДС) 400

Ф

Факторы формы для частиц и пор 224, 231, 310
Фильтр пористый 216

Х

Хемосорбция
экспериментальные методы измерения 156, 157
определение на нанесенном металле 163
Хризотиласбест 213

Ц

Циркония оксид 214

Ш

Шлифсрезов метод 364

Э

Энделлит 213
Энергия потенциальная при адсорбции
в заполняющихся микропорах 421
в микропорах 381
для плоской поверхности и в мезо-, макропорах 21
соотношение с теплотой адсорбции 384
Эталонный ряд силикагелей 231, 258

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ 3

Глава 1

ВВЕДЕНИЕ 6

1.1. Поверхность раздела фаз. Адсорбция . . . . . —
1.2. Динамический характер адсорбции 7
1.3. Терминология 8
1.4. Краткая историческая справка 9
1.5. Величина поверхности твердых тел . . . . . —
1.6. Адсорбционные явления в природе 10
1.7. Адсорбционные явления в технике 14
1.8. Адсорбция и катализ 16
Список литературы . . . . . —

Глава 2

ПРИРОДА АДСОРБЦИОННЫХ СИЛ. АДСОРБЦИЯ 17

2.1. Причина адсорбции . . . . . —
2.2. Тепловой эффект адсорбции 18
2.3. Адсорбционные силы. Физическая адсорбция 19
2.3.1. Потенциальная энергия взаимодействия при физической адсорбции 20
2.3.2. Особенности физической адсорбции 22
2.4. Адсорбционные силы. Химическая адсорбция 23
2.5. Критерии физической и химической адсорбции 25
2.6. Количественное выражение величины адсорбции 27
2.7. Адсорбция как функция двух переменных. Изотермы, изобары и изостеры адсорбции 28
Список литературы 31

Глава 3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВЕЛИЧИН АДСОРБЦИИ И ТЕПЛОТ АДСОРБЦИИ 32

3.1. Введение . . . . . —

3.2. Статические методы изучения адсорбции 33
3.2.1. Объемный метод . . . . . —
3.2.2. Объемная адсорбционная установка повышенной точности 35
3.2.3. Метод капиллярной микробюретки 38
3.2.4. Адсорбционная установка с капиллярной микробюреткой 39
3.2.5. Весовой метод 42
3.2.6. Адсорбционная установка с весами Мак-Бэна—Бакра . 43
3.2.7. Манометры Мак-Леода специальной конструкции . . 46
3.3. Динамические методы изучения адсорбции 50
3.3.1. Принцип работы катарометра . . . . . —
3.2.2. Метод термической десорбции 51
3.3.3. Хроматографическая установка для определения удельной поверхности по методу термической десорбции . . 53
3.3.4. Импульсный метод 55
3.3.5. Хроматографическая импульсная установка для изучения хемосорбции кислорода на металлах 57
3.3.6. Общая оценка динамических методов 58
3.4. Методы измерения теплот адсорбции . . . . . —
3.4.1. Изостерические теплоты 59
3.4.2. Калориметрические теплоты 60
Список литературы 63

Глава 4

УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ ГЕНРИ, ЛЕНГМЮРА И ФРЕЙНДЛИХА 64

4.1. Несколько слов о философии познания. Явление и его модель —
4.2. Уравнение изотермы адсорбции Генри 65
4.3. Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра 68
4.4. Уравнение Фрейндлиха 74
Список литературы 76

Глава 5

ТЕОРИЯ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ. УРАВНЕНИЕ БЭТ 77

5.1. Форма экспериментальных изотерм . . . . . —
5.2. Преимущественная форма изотерм физической адсорбции . 78
5.3. Модель адсорбции БЭТ 80
5.4. Вывод уравнения БЭТ 82
5.5. Константы уравнения БЭТ 85
5.6. Выполнимость уравнения БЭТ 87
Список литературы 91

Глава 6

ТЕОРИЯ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ. АНАЛИЗ ДОПУЩЕНИЙ. УРАВНЕНИЕ АРАНОВИЧА 92

6.1. Влияние теплоты адсорбции во втором и последующих слоях —
6.2. Блокирование поверхности адсорбционными слоями . . . 95
6.3. Неоднородность поверхности реальных твердых тел 96
6.4. Интегральные и дифференциальные теплоты адсорбции . . 100
6.5. Влияние неоднородности поверхности и взаимодействия молекул на ней на вид теоретических кривых дифференциальных теплот адсорбции 101
6.6. Сопоставление теоретических и экспериментальных теплот адсорбции 103
6.7. Форма изотерм адсорбции на однородных поверхностях . . 107
6.8. Применимость уравнения БЭТ к модельным системам . . . 109
6.9. Теоретический учет взаимодействия молекул 111
6.10. Заключение по теории БЭТ 114
6.11. Уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции Аравовича 115
Список литературы 119

Глава 7

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ 121

7.1. Введение . . . . . —
7.2. Визуальные методы определения удельной поверхности . . 122
7.3. Определение удельной поверхности по скорости растворения 123
7.4. Измерение удельной поверхности по теплотам смачивания . 124
7.5. Метод БЭТ измерения удельной поверхности 127
7.6. Надежность определения a_m и ω_m 130
7.7. Сравнительные адсорбционные методы 132
7.7.1. Методы сравнения изотерм абсолютных величин адсорбции . . . . . —
7.7.2. Метод Дубинина и Завериной 134
7.7.3. *t*-Метод де Бура и Липпенса 135
7.7.4. α_s-Метод Синга 137
7.7.5. Сравнительный метод 138
7.7.6. Экспериментальное определение молекулярных площадей 142
7.7.7. Некоторые выводы из экспериментального исследования специфичности физической и химической адсорбции . 145
7.8. Сопоставление метода БЭТ с некоторыми независимыми методами 146
7.9. Современная практика определения удельной поверхности методом БЭТ 147

7.10. Хроматографический метод термической десорбции 150
7.11. Оценка двух независимых адсорбционных методов 152
Список литературы 153

Глава 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛОВ 155

8.1. Введение . . . . . —
8.2. Принцип измерений . . . . . —
8.3. Использование низкотемпературной хемосорбции 156
8.4. Использование высокотемпературной хемосорбции 157
8.4.1. Подготовка образцов к измерениям. Метод измерений —
8.4.2. Выбор адсорбтива и условий измерений 159
8.4.3. Определение чистой адсорбции на металле 163
8.5. Расчет удельной поверхности (дисперсности) нанесенного металла 164
8.5.1. Метод монослоя . . . . . —
8.5.2. Сравнительный метод 166
8.5.3. Метод точки максимального заполнения (ТМЗ) . . . 168
8.6. О разных способах выражения дисперсности металла 172
8.7. Соотношение единиц дисперсности 175
8.8. Экспресс-метод определения дисперсности металлов по хемосорбции кислорода 176
8.9. Метод газового титрования 180
8.10. Заключение 185
Список литературы 187

Глава 9

МОРФОЛОГИЯ ПОРИСТЫХ ТЕЛ 189

9.1. Введение . . . . . —
9.2. Корпускулярные и губчатые системы 190
9.3. Классификация пористых систем по размерам пор 192
9.4. Морфология типичных пористых тел 193
9.4.1. Системы из сферических и овальных частиц 194
9.4.2. Системы из пластинчатых частиц 202
9.4.3. Слоистые и слоисто-блочные структуры 204
9.4.4. Структуры из игл и волокон 209
9.4.5. Структуры из веретенообразных частиц 211
9.4.6. Структуры из трубчатых частиц 213
9.4.7. Структуры из многогранников . . . . . —
9.4.8. Структуры губчатого строения 215
9.5. Заключение 218
Список литературы 219

Глава 10

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ 221

10.1. Необходимость моделирования . . . . . —
10.2. Статистическая модель 222
10.3. Физические модели пористых тел, не основанные на их морфологии . . . . . —
10.4. Физические модели пористых тел, основанные на их морфологии 223
10.4.1. Правило обращения 224
10.4.2. Глобулярная модель 226
10.4.3. Модели систем из игловидных кристаллов и волокон 233
10.4.4. Модель систем из пластинчатых частиц 237
10.4.5. Модель щелевидных пор 240
10.4.6. Модель пор между многогранниками 241
10.4.7. Модель цилиндрических капилляров 243
10.4.8. Модель бутылкообразных пор 244
10.5. Решеточные модели 246
10.6. Заключение 252
Список литературы 253

Глава 11

КАПИЛЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ 255

11.1. Сопоставление адсорбции на пористых и непористых адсорбентах . . . . . —
11.2. Классическая теория капиллярной конденсации 258
11.3. Капиллярная конденсация в реальных системах 260
11.4. Характеристика кривизны различных поверхностей . . . 262
11.5. Обобщенное уравнение Кельвина 263
11.6. Причина капиллярно-конденсационного гистерезиса . . . 264
11.6.1. Теория Коэна . . . . . —
11.6.2. Теория Мак-Бэна 267
11.7. Капиллярная конденсация в других моделях пор 269
11.7.1. Обратимая конденсация без гистерезиса на изотермах —
11.7.2. Необратимая капиллярная конденсация с гистерезисом на изотермах 272
11.8. Типы гистерезисных петель 276
11.9. О соотношении обратимой и необратимой капиллярной конденсации 280
11.10. Некоторые уточнения простой теории капиллярной конденсации 281
11.10.1. Нижняя граница капиллярно-конденсационного гистерезиса . . . . . —
11.10.2. Влияние силового поля стенок пор 282

11.10.3. Влияние кривизны мениска на величину поверхностного натяжения 283
11.11. Влияние взаимосвязи пор на изотерму сорбции. Теория перколяции . . . . . —
11.11.1. Теория перколяции 284
11.11.2. Постановка задачи 286
11.11.3. Задача узлов и задача связей . . . . . —
11.11.4. Теория перколяции и капиллярная конденсация . 292
11.11.5. Изотерма сорбции . . . . . —
11.11.6. Изотерма десорбции 299
11.11.7. Форма гистерезисной петли 302
11.12. Заключение 303
Список литературы 305

Глава 12

ИЗУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ 307

12.1. Введение . . . . . —
12.2. Объем пор, пористость . . . . . —
12.3. Средний размер пор 310
12.4. Распределение объема пор по их размерам 311
12.4.1. Капиллярная конденсация в модели, представляющей собой набор открытых цилиндрических капилляров . 312
12.4.2. Выбор ветви изотермы 314
12.4.3. Схема классического расчета распределения размеров пор 315
12.4.4. Толщина адсорбционной пленки 316
12.4.5. Стандартные образцы и стандартные изотермы . . . —
12.4.6. Теоретическое вычисление толщины адсорбционной пленки 323
12.4.7. Расчет распределения размеров пор . . . . . —
12.4.8. Уточнения классического расчета 327
12.4.9. Недостатки классического расчета 330
12.4.10. Вопрос о корректности расчетов с точки зрения обратимости капиллярной конденсации 331
12.4.11. Выбор сорбтива 332
12.5. Использование теории перколяции для изучения текстуры пористых тел 334
12.5.1. Использование адсорбционной ветви гистерезиса для расчета распределения размеров полостей 335
12.5.2. Использование десорбционной ветви гистерезиса для расчета распределения размеров горл 337
12.6. Ртутная порометрия 343
12.6.1. Основы метода . . . . . —
12.6.2. Экспериментальная методика 346

12.6.3. Кривые распределения объема пор по их размерам . 349
12.6.4. Интерпретация кривых вдавливания ртути в образцы корпускулярного строения 351
12.6.5. Практическое применение теории для глобулярной модели 353
12.6.6. Перколяционная интерпретация вдавливания ртути 354
12.6.7. Учет деформации образцов . . . . . —
12.7. О достоверности определяемых параметров текстуры . . . 356
12.7.1. Сравнение разных методов исследования 357
12.7.2. Оценка достоверности по численным экспериментам 364
12.8. Заключение 367
Список литературы 369

Глава 13

АДСОРБЦИЯ В МИКРОПОРАХ. ТЕКСТУРА МИКРОПОР . . . 372

13.1. Введение . . . . . —
13.2. Еще раз о классификации пор по размерам 374
13.3. Особенности адсорбции в микропорах 375
13.4. Форма изотерм адсорбции 376
13.5. Крутизна изотерм адсорбции 377
13.6. Теоретический расчет адсорбционного потенциала в микропорах 381
13.7. Теплоты адсорбции и величины адсорбции в микропорах . 383
13.8. Гистерезис при низких давлениях 387
13.9. Теория объемного заполнения микропор 390
13.9.1. Уравнения изотерм адсорбции ТОЗМ 392
13.9.2. Связь параметра ε_0 с размером микропор 395
13.9.3. Неоднородные микропористые структуры и ТОЗМ . 396
13.10. Применение сравнительных методов 403
13.11. Микропоры в силикагелях 404
13.12. Микропоры в активированных углях 407
13.13. Применение сравнительных методов к пористым сажам . 408
13.14. Применение сравнительных методов к активированным углям 410
13.15. Интерпретация сравнительных графиков в области ультрамикропор 412
13.16. Интерпретация наклона сравнительных графиков 414
13.17. Интерпретация сравнительных графиков в области супермикропор 417
13.18. Объемный сравнительный метод 419
13.19. Расчет потенциальной энергии взаимодействия адсорбированных в микропоре молекул с твердым телом и ранее адсорбированными молекулами 421
13.20. Текстурные параметры микропор 425
13.20.1. Реальность параметров микропор 426

13.20.2. Определение объема микропор 427
13.20.3. Удельная поверхность микропор и метод БЭТ . . 431
13.20.4. Оценка доступной поверхности микропор . . . 434
13.20.5. Определение размеров микропор 436
13.20.5.1. Определение размеров микропор по ТОЗМ . . . . . —
13.20.5.2. Метод молекулярных щупов 437
13.20.5.3. Метод молекулярных щупов Синга и сотрудников 443
13.20.5.4. Метод, основанный на измерении теплот смачивания 448
13.21. Заключение 452
Список литературы 453

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ 456

Научное издание

Карнаухов Анатолий Петрович

АДСОРБЦИЯ.
Текстура дисперсных и пористых материалов

Редактор *Т.Г. Призовская*
Художественный редактор *Л.В. Матвеева*
Художник *Г.Н. Яновская*
Технический редактор *Н.М. Остроумова*
Корректоры *Л.А. Анкушева, С.М. Погудина*
Компьютерный набор *А.В. Сокольская, Л.И. Грэнбек*
(издательский отдел Института катализа СО РАН)
Оператор электронной верстки *С.К. Рыжкович*

ЛР № 040864 от 16.12.97. Сдано в набор 28.01.99. Подписано в печать 10.03.99.
Бумага офсетная. Формат 60×90$^{1}/_{16}$. Офсетная печать. Гарнитура Таймс.
Уч. печ.л. 29,5. Уч.-изд.л. 27,4. Тираж 342 экз. Заказ № 499.

Сибирское издательско-полиграфическое и книготорговое предприятие "Наука" РАН.
630077, Новосибирск, ул. Станиславского, 25.
Редакционная подготовка и изготовление оригинала-макета:
630099, Новосибирск, ул. Советская, 18.